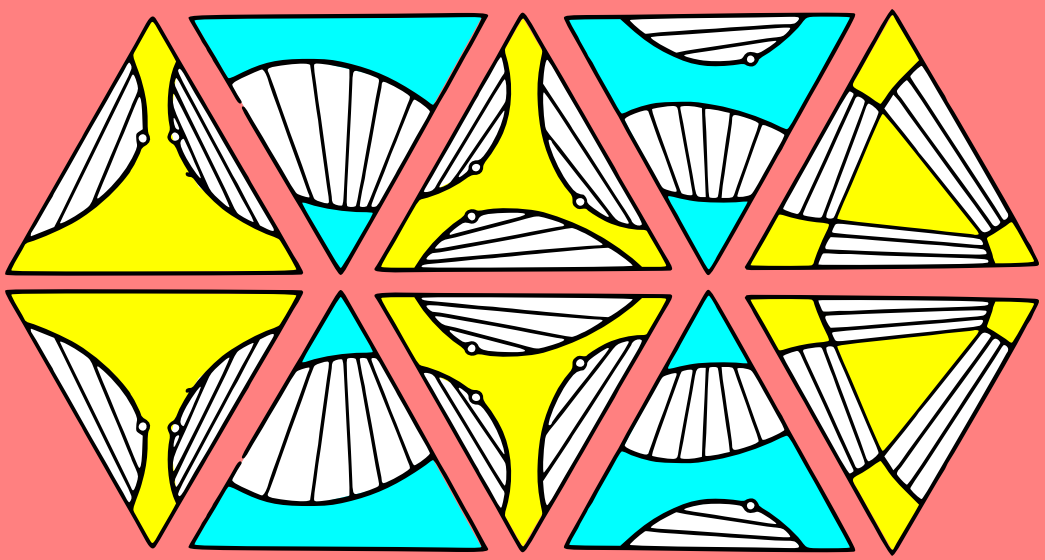
M. Karapétiantz

THERMO-DYNAMIQUE CHIMIQUE



Éditions Mir Moscou

М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА

M. KARAPÉTIANTZ

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe
par NICOLAS BAZILINE

На французском языке

© Издательство «Химия», 1975
© Traduction française Editions Mir 1978

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 11

Chapitre premier. INTRODUCTION 13

§ 1. Objectif et méthode en thermodynamique 13

§ 2. Notions et définitions fondamentales 15

1. Systèmes et leur classification 15
2. Paramètres thermodynamiques 16
3. Travail et chaleur 20
4. Transformations réversibles et irréversibles 21
5. Relations mathématiques liant les paramètres d'état 26

§ 3. Termes et notations utilisés 30

Chapitre II. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE 33

§ 1. Enoncé du premier principe 33

1. Cycles fermés 33
2. Cycles ouverts. Energie interne 34

§ 2. Enthalpie 39

Chapitre III. EFFETS THERMIQUES ET CAPACITÉS CALORIFIQUES 43

§ 1. Loi de Hess 43

§ 2. Effets thermiques standards 47

§ 3. Quelques méthodes de calcul des effets thermiques 51

1. Chaleurs de formation 52
2. Chaleurs de combustion 55
3. Calcul comparatif des effets thermiques 56

§ 4. Capacité calorifique 57

1. Capacité calorifique lors des différentes transformations . . . 57
2. Relation entre la capacité calorifique et la température . . . 60
3. Quelques régularités 69

§ 5. Variation de l'effet thermique en fonction de la température . . . 71

1. Equation de Kirchhoff 71
2. Equation $\Delta H = \varphi(T)$ sous la forme définitive 75
3. Bilan thermique 81

Chapitre IV. LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE 84

§ 1. Enoncé du second principe 84

1. Cycle de Carnot 85

2. Echelle thermodynamique des températures 88
3. Impossibilité du moteur à mouvement perpétuel 89
§ 2. Entropie 92
1. Variation d'entropie dans les transformations réversibles . . . 92
2. Variation d'entropie dans les transformations irréversibles . . 94
3. Variation d'entropie comme critère d'équilibre et de spontanéité des transformations 95
4. Relation entre l'entropie et les autres paramètres thermodynamiques et quelques relations entre les fonctions dérivées . . . 99
§ 3. Argumentation du second principe 102
1. Probabilité thermodynamique d'un état 102
2. Espace des phases 102
3. Liaison de l'entropie avec la probabilité thermodynamique 104
4. Fluctuations 106
5. Inconsistance de la « théorie de la mort thermique » de l'Univers 108

Chapitre V. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES ET CHIMIQUE ET CONDITIONS GÉNÉRALES D'ÉQUILIBRE 110
§ 1. Potentiels thermodynamiques 110
1. Variation de potentiel thermodynamique comme critère d'équilibre et de spontanéité des transformations 114
2. Différentes relations thermodynamiques 117
§ 2. Fonctions caractéristiques 117
§ 3. Potentiel chimique 123
§ 4. Conditions générales d'équilibre 126
1. Equilibres stable et instable 127
2. Coexistence d'équilibre des phases. Règle des phases de Gibbs 129
3. Principe de déplacement de l'équilibre 134

Chapitre VI. SYSTÈMES HOMOGÈNES UNITAIRES 136
§ 1. Gaz parfait 136
§ 2. Equations d'état du gaz réel 143
§ 3. Fugacité 151
1. Etat standard 153
2. Fugacité en fonction de la température 155
3. Méthodes de calcul de la fugacité 156
§ 4. Laminage 160
§ 5. Calcul des propriétés des gaz d'après les données expérimentales 167
1. Calcul d'après les dépendances $P - V - T$ et $C_P = \varphi(T)$ 168
2. Calcul d'après la relation $C_P = \varphi(P, T)$ ou $H = \varphi(P, T)$ et $V_{T'} = \varphi(P)$ 176
3. Calcul d'après μ et C_P 176
4. Influence de la pression sur l'effet thermique de la réaction . . 177
§ 6. Méthode généralisée du calcul de quelques propriétés des gaz et des liquides sous pression 178
1. Gaz 178
2. Liquides 190

Chapitre VII. SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES UNITAIRES 196
§ 1. Relation entre la température et la pression lors de la coexistence des phases 196

1. Equation de Clausius-Clapeyron 196
2. Relations approchées 200

§ 2. Méthodes de calcul comparatif de la pression de la vapeur saturante en fonction de la température 205
1. Méthode de redressement 208
2. Méthode de comparaison des points d'ébullition du corps considéré et du corps standard aux mêmes pressions de vapeurs 209
3. Méthode de comparaison de la pression de vapeurs des différents corps à la même température d'ébullition 211
4. Méthode de comparaison de la pression des vapeurs des différents corps aux températures d'ébullition réduites égales . . . 213

§ 3. Etat critique 213

§ 4. Capacités calorifiques des phases coexistantes et chaleurs des transformations de phase 221
1. Capacité calorifique des phases coexistantes 221
2. Chaleurs des transformations de phase 224

§ 5. Influence de la pression générale sur la pression de vapeur saturante 235

§ 6. Influence de la courbure de la surface sur la pression de vapeur saturante 238

§ 7. Transformations de phase de second ordre 239

Chapitre VIII. SOLUTIONS 241

§ 1. Notions et définitions fondamentales 241

§ 2. Grandeurs molaires partielles 244
1. Equations fondamentales 247
2. Méthodes de calcul 250

§ 3. Capacités calorifiques et enthalpies des solutions 253
1. Chaleurs molaires partielles 253
2. Enthalpies molaires partielles 255

§ 4. Solutions idéales 261

§ 5. Solutions infiniment diluées 267
1. Grandeurs molaires partielles 268
2. Loi de Henry 270

Chapitre IX. ÉQUILIBRE SOLUTION BINAIRE — CONSTITUANT PUR 274

§ 1. Relation entre la température et la concentration 274
1. Equilibre solution — constituant cristallin 276
2. Analyse des diagrammes de solubilité 281
3. Equilibre solution — gaz 293

§ 2. Relation entre la pression et la concentration 295
1. Equilibre solution — constituant cristallin 296
2. Equilibre solution — gaz 297

§ 3. Equilibre mélange gazeux — constituant pur 306

§ 4. Influence du degré de dispersion sur la solubilité 307

Chapitre X. ÉQUILIBRE SOLUTION — SOLUTION DANS LES MÉLANGES BINAIRES 308

§ 1. Equilibre liquide — gaz pour les liquides entièrement miscibles aux basses pressions 308
1. Solution idéale — mélange de gaz parfaits 308

2. Solution non idéale — mélange de gaz parfaits 312
3. Séparation des constituants de la solution 321
§ 2. Equilibre liquide — gaz pour les liquides entièrement miscibles aux hautes pressions 323
1. Phénomènes critiques 330
§ 3. Equilibre dans les systèmes comportant des liquides à solubilité limitée 338
1. Equilibre liquide — gaz 338
2. Equilibre liquide — liquide 340
3. Equilibre gaz — gaz 342
§ 4. Equilibre liquide — gaz pour des liquides non miscibles 344

Chapitre XI. ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES 348
§ 1. Mode de représentation de la composition 348
1. Systèmes ternaires 348
2. Systèmes quaternaires 350
§ 2. Equilibre liquide — phase solide dans les systèmes ternaires . . 352
1. Corps qui ne forment pas de combinaisons 352
2. Corps formant des combinaisons 356
3. Isothermes des solutions aqueuses de deux sels monoioniques 357
§ 3. Solubilité mutuelle de trois liquides 375
§ 4. Equilibre liquide — gaz dans les systèmes ternaires 381
1. Isotherme 381
2. Isobare 382
§ 5. Répartition du soluté entre deux liquides non miscibles 383
§ 6. Systèmes quaternaires 386
1. Solution de trois sels avec ion commun 386
2. Solution des sels hétéroioniques (paires réciproques) 394

Chapitre XII. ACTIVITÉS 398
§ 1. Notions et définitions fondamentales 398
§ 2. Méthodes de calcul des activités 403
1. Non-électrolytes 403
2. Electrolytes 408

Chapitre XIII. CONSTANTE DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET VARIATION DE L'ÉNERGIE DE GIBBS 418
§ 1. Introduction 418
§ 2. Détermination de ΔG d'après la force électromotrice 421
§ 3. Liaison entre la variation d'énergie de Gibbs et la constante d'équilibre 426
§ 4. Influence de la température sur la constante d'équilibre 429
1. Intégration approchée 431
2. Intégration exacte 435
§ 5. Calcul indirect de l'équilibre 441
1. Energies de Gibbs standards 441
2. Calcul de la constante d'équilibre 447
§ 6. Equilibre chimique et loi thermique 449

1. Réactions dans les systèmes condensés 449
2. Equations $\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ pour les systèmes condensés 453
3. Réactions gazeuses et hétérogènes 457
§ 7. Calcul de l'équilibre d'après les valeurs absolues de l'entropie 465
1. Valeurs absolues de l'entropie 465
2. Calcul de l'équilibre 490
3. Méthodes approchées de calcul de l'équilibre d'après les données standards 493

Chapitre XIV. TRANSFORMATION D'ÉQUILIBRE 504

§ 1. Sens du processus 504
§ 2. Calcul de la transformation d'équilibre 512
1. Réactions dans la phase gazeuse 514
2. Réactions dans les solutions 516
3. Réactions hétérogènes 518
4. Réactions électrochimiques 521
§ 3. Influence des différents facteurs sur le degré d'évolution de la réaction 524
1. Température 525
2. Pression 528
3. Présence du gaz inerte 531
4. Relation entre les réactifs 532
5. Changement de grandeur de la surface 533
6. Type de réaction 534
§ 4. Equilibre dans les systèmes chimiques complexes 535
§ 5. Les sources d'erreurs lors du calcul de l'équilibre 543
1. Erreurs dues à l'inexactitude des données expérimentales . . . 543
2. Erreurs liées à l'interprétation des données expérimentales . . . 544
§ 6. Degrés théorique et pratique de l'évolution de la réaction 546

Chapitre XV. PRINCIPES DU CALCUL QUANTIQUE STATISTIQUE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES ET DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE D'APRÈS LES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES 548

§ 1. Introduction 548
§ 2. Propriétés thermodynamiques des gaz liées aux degrés de liberté de translation 552
§ 3. Propriétés thermodynamiques des gaz liées aux degrés de liberté intramoléculaires 555
1. Somme des états de rotation 556
2. Somme des états de vibration 562
3. Somme des états électronique 564
4. Spin nucléaire 566
5. Effet isotopique 566
§ 4. Calcul de l'équilibre chimique 569

Bibliographie 576

Appendices 592

Index 630

AVANT-PROPOS

Ce manuel est destiné essentiellement aux étudiants en chimie et notamment aux futurs ingénieurs. L'auteur s'est donc efforcé d'éviter les abstractions et de ne pas se lancer dans des considérations trop théoriques afin que la matière et son importance pratique ne soient pas perdues dans une abondance de calculs purement mathématiques. Il va de soi que cet ouvrage n'est pas un recueil de « recettes ». Un exposé de ce genre ne saurait apporter un fondement théorique suffisamment solide et il serait malaisé de s'orienter dans toute la diversité des problèmes pratiques.

On sait que la plupart des relations thermodynamiques n'ont pas de valeur pratique, car ces relations comprennent des grandeurs dont certaines sont soit inconnues, soit peuvent être calculées seulement de façon approchée. Ceci explique qu'il est souvent impossible de parvenir dans un problème concret à une solution même approchée pour la valeur numérique de la grandeur cherchée. Pour cette raison, rendant hommage à la théorie, l'auteur cite aussi différentes régularités approchées qui permettent d'obtenir rapidement et avec une précision suffisante les résultats nécessaires à des fins pratiques et de prédire les données qui font défaut.

La riche expérience acquise par l'auteur dans l'enseignement de la chimie physique et de la thermodynamique chimique l'a convaincu qu'une « chimisation » plus poussée des cours favorise leur assimilation et leur application. Ceci a incité l'auteur à introduire les éléments de la « thermodynamique empirique » en mettant en évidence les liens unissant les propriétés thermodynamiques et la nature de la matière, et la loi périodique de D. Mendéléev. Les dimensions restreintes de ce livre n'ont pas permis de le faire comme il convenait. Seule l'entropie a été envisagée de manière plus complète, car les étudiants éprouvent généralement de grandes difficultés à en comprendre le sens.

D'autre part, en enseignant pendant plusieurs années la chimie générale et la chimie inorganique l'auteur s'est persuadé de la nécessité d'une « thermodynamisation » de ces matières pour améliorer le

niveau scientifique de son cours et préparer l'étudiant à l'assimilation des cours suivants, notamment de la chimie physique et de la thermodynamique chimique ; il a donc été amené à améliorer le niveau de l'enseignement des principales branches de la chimie dans leur ensemble et assurer le passage d'une branche à l'autre. L'auteur s'est aussi efforcé d'y parvenir en écrivant outre ce manuel un livre intitulé *Initiation à la théorie des phénomènes chimiques*, Editions Mir, Moscou, 1978 (traduit du russe) *.

L'étude de la thermodynamique des systèmes gazeux a été faite avec un soin particulier. La thermodynamique des solutions est examinée d'une manière moins approfondie. En ce qui concerne les solutions des électrolytes, on y a consacré encore moins de place.

Une bonne assimilation de la thermodynamique en général, et pour le technologue en particulier, n'est possible que dans le cas où l'étudiant est persuadé que la théorie peut être appliquée à la solution des différents problèmes pratiques. C'est pourquoi ce manuel contient un grand nombre d'exemples favorisant l'assimilation des données théoriques et contribuant à inculquer des méthodes de calcul. La plupart des exemples de calcul sont étroitement liés à la technologie des corps inorganiques et à la technologie du traitement chimique des combustibles. Les calculs ont été choisis de manière à ce que leurs résultats puissent être comparés avec les données expérimentales.

La plupart des graphiques ont été construits à partir d'un matériel concret ce qui non seulement doit favoriser la compréhension des concepts des lois et des formules correspondantes, mais aussi donner la possibilité de les utiliser dans les calculs ce qui favorisera à son tour l'assimilation du matériel exposé.

Presque tous les exemples et les figures ont été composés par l'auteur à partir des données empruntées aux aide-mémoire et aux articles de revues (un certain nombre a été emprunté à des monographies, à des manuels et à des recueils de problèmes).

Ce livre contient un grand nombre de tableaux où l'on trouvera les propriétés fondamentales des différents corps et phénomènes. Loin de servir seulement à montrer l'échelle de telles ou telles grandeurs ou illustrer les différentes relations, ces données peuvent également être utiles aux divers calculs pratiques.

Ce livre s'achève par une bibliographie comprenant les manuels, monographies, recueils de problèmes et aide-mémoire. Certaines sources sont citées par l'auteur directement dans le texte.

L'auteur remercie vivement M. L. Karapétiantz, candidat ès sciences techniques, pour l'aide inestimable qu'elle a apportée à la mise au point du texte.

L'auteur

* Voir aussi Karapétiantz M. Publications dans le « Recueil d'articles scientifiques et méthodiques de chimie », M., « Ecole supérieure », fasc. 2 (1970), fasc. 3 (1974), fasc. 4 (1975), fasc. 6 (1977) (en russe).

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

§ 1. OBJECTIF ET MÉTHODE EN THERMODYNAMIQUE

En thermodynamique les phénomènes physiques et chimiques sont étudiés essentiellement à l'aide de deux lois fondamentales dites *premier et deuxième principes de la thermodynamique*. Le premier principe repose en majeure partie sur la loi de conservation de l'énergie et de la matière. Le deuxième principe, caractérisant le sens des transformations, a déjà été formulé au XIXe siècle. C'est à notre siècle que l'on doit la découverte de la troisième loi de la thermodynamique. Sans être aussi large et universelle que les deux premiers principes, cette loi a toutefois une grande importance pour l'analyse théorique des processus chimiques.

L'ensemble des régularités déduites mathématiquement en se fondant sur le développement logique des lois de la thermodynamique mentionnées représente le contenu de la *thermodynamique classique* (*phénoménologique*). Elle est construite d'après un principe purement déductif : les lois de la thermodynamique sont examinées en tant que généralisations expérimentales et l'on en déduit les conséquences pour les divers cas particuliers.

La thermodynamique est une science qui étudie les macrosystèmes. Les particules isolées (molécules, atomes, électrons, etc.) ou bien celles qui se trouvent en petit nombre ne sont pas étudiées par cette branche de la science. L'état des objets examinés en thermodynamique est déterminé par les grandeurs mesurées directement qui caractérisent la matière. La structure de la matière et le mécanisme de la transformation ne sont pas examinés en thermodynamique.

La fusion de quelques divisions de la thermodynamique et de la mécanique statistique a donné naissance à la *thermodynamique statistique* ; c'est grâce à elle que l'on a pu tirer au clair le sens physique des grandeurs faisant partie des équations thermodynamiques, trouver la valeur absolue des grandeurs pour lesquelles la thermodynamique ne donne que les valeurs relatives. La méthode statistique s'est avérée satisfaisante non seulement pour l'étude du deuxième principe, mais aussi pour le calcul des équilibres chimiques.

La thermodynamique donne la possibilité de déterminer *a priori* l'impossibilité de principe de telle ou telle transformation et d'éviter ainsi les expériences vouées à l'échec. Toutefois l'analyse thermodynamique, déterminant la « force motrice » de la transformation, permet seulement d'indiquer son sens. Pour trouver la vitesse à laquelle se déroule une transformation, il faut connaître la grandeur de la résistance, dont la détermination est liée à l'examen du mécanisme de la transformation qui n'est pas étudié par la thermodynamique. C'est pourquoi la méthode thermodynamique ne s'applique pas à l'étude de phénomènes comme la diffusion et le transfert de la chaleur *.

Le nom qui désigne cette matière s'est formé historiquement et il ne répond pas à son contenu ; le processus de « mouvement de chaleur » n'est pas examiné en thermodynamique ; pour cette raison l'analogie entre les termes « thermodynamique » et « hydrodynamique » (« aérodynamique ») n'est qu'apparente.

Ordinairement, on distingue les thermodynamiques générale (ou physique), technique et chimique.

La thermodynamique *physique* traite des principes théoriques de la thermodynamique, ses lois et leur application, particulièrement aux phénomènes physiques (aux propriétés des corps solides, liquides et gazeux, aux phénomènes électriques et magnétiques, au rayonnement, etc.).

Dans la thermodynamique *technique* on étudie les lois fondamentales appliquées aux processus de transformation mutuelle de la chaleur et du travail ; c'est avant tout l'élaboration d'une théorie des moteurs thermiques permettant leur construction et exploitation rationnelles qui est visée ici.

La thermodynamique *chimique* étudie l'application des lois de la thermodynamique aux processus chimiques et physico-chimiques. On y examine principalement :

1) les bilans thermiques des transformations, y compris les effets thermiques des transformations physiques et chimiques ;
2) les équilibres de phase pour les corps et mélanges isolés ;
3) l'équilibre chimique.

Les bilans thermiques se font sur la base du premier principe de la thermodynamique, les équilibres de phase et les équilibres chimiques sur la base du deuxième et du troisième principe de la thermodynamique.

L'étude des lois qui décrivent les équilibres chimiques et physiques a une importance particulière en thermodynamique chimique ; leur connaissance donne la possibilité de résoudre, sans recourir à l'expérience, un grand nombre de problèmes très importants que l'on rencontre très souvent dans la pratique industrielle, l'élabora-

* Au cours des dernières décennies s'est développée la thermodynamique des transformations irréversibles appelée à analyser le déroulement des diverses transformations dans le temps (cf. [B 24, 25, 37, 60, 80, 84, 88]).

tion des projets et les travaux scientifiques. Les principaux problèmes sont les suivants :

1) la détermination des conditions où une transformation donnée devient possible sans qu'un travail soit accompli de l'extérieur ;

2) la détermination des limites de stabilité du corps étudié (de l'ensemble des corps) dans telles ou telles conditions ;

3) la recherche d'un moyen permettant de diminuer la quantité de corps indésirables apparaissant au cours d'une réaction ou bien même d'éviter leur formation, c'est-à-dire de supprimer ou d'éviter les réactions parasites ;

4) le choix du régime optimal d'un processus (température, pression, concentration des réactifs), etc.

Pour l'expérimentateur il ne reste donc que de trouver les conditions favorisant le déroulement de la transformation à une vitesse suffisante (si le calcul thermodynamique confirme la possibilité de sa réalisation de principe).

L'importance de la thermodynamique en chimie est illustrée par les deux exemples qui suivent.

1. La réduction de l'oxyde ferreux dans les hauts fourneaux peut être exprimée par l'équation sommaire

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2 \uparrow$$

Les gaz entraînés en perte contiennent une grande quantité d'oxyde de carbone. Attribuant cette réduction incomplète à l'insuffisance du temps de contact du charbon avec le minerai, on s'est mis à construire au siècle passé des fourneaux bien plus hauts. Les ressources dépensées ont été énormes, toutefois les résultats se sont avérés négatifs : la teneur en CO n'a pratiquement pas diminué. Plus tard, on est arrivé à établir par calcul thermodynamique que cette réaction ne peut avoir lieu dans des hauts fourneaux que jusqu'à une certaine limite et qu'une haute teneur en oxyde de carbone est inévitable.

2. A la fin du siècle passé on a tenté d'obtenir des diamants à partir du graphite. Cette tentative a échoué. Lorsqu'on a réussi à déterminer les propriétés des deux modifications du carbone, l'on s'est aperçu que les diamants artificiels étaient fabriqués dans les conditions où le graphite était le plus stable.

§ 2. NOTIONS ET DÉFINITIONS FONDAMENTALES

1. Systèmes et leur classification

Avant l'analyse thermodynamique on procède à la séparation de l'ensemble des corps examiné, appelé *système*. Le système est généralement borné par les limites naturelles, c'est-à-dire par les limites physiques ; parfois la limitation conventionnelle du système

par des surfaces arbitraires imaginées est commode. La partie restante de l'espace forme le *milieu extérieur* (*ambiant*).

L'ensemble des corps qui peuvent entrer en réaction énergétique entre eux et avec les autres corps et qui sont susceptibles d'échanger avec eux un corps s'appelle *système thermodynamique*. L'interaction d'un système thermodynamique (que l'on appellera par la suite tout simplement système) avec le milieu extérieur est liée au transfert de la chaleur et à l'accomplissement du travail.

Un système thermodynamique qui n'échange ni énergie ni corps avec les autres systèmes est dit système *isolé*.

Tout système est caractérisé par un état déterminé; s'il ne varie pas avec le temps, c'est-à-dire si les flux de corps et d'énergie y font défaut et si son invariabilité n'est conditionnée par aucune transformation extérieure, le système se trouve à l'*état d'équilibre*.

Le système est dit *hétérogène* s'il est composé d'éléments dont les propriétés diffèrent et qui sont limités par les surfaces de séparation. Un système où il n'y a pas de surfaces de séparation est dit *homogène*. Mais parfois les systèmes homogènes jouissent d'une hétérogénéité conditionnée par le changement continu (d'un point à un autre) des propriétés dans tout le volume (exemple, colonne d'air).

L'ensemble des éléments du système hétérogène, divisés par les surfaces de séparation et caractérisés, en l'absence d'un champ de forces extérieur, par des propriétés physiques similaires en tous ses points est dit *phase*.

2. Paramètres thermodynamiques

L'état du système thermodynamique est caractérisé par un ensemble de grandeurs dites *paramètres thermodynamiques*. On peut considérer comme paramètre thermodynamique une propriété quelconque du système si elle est examinée comme une des variables indépendantes définissant l'état du système. Parmi les propriétés du système on distingue les propriétés *extensives* qui dépendent de la quantité de corps, par exemple le volume, et les propriétés *intensives* qui ne dépendent pas de la quantité de corps : température, volume molaire (spécifique), concentration, etc. La valeur de la propriété extensive est égale à la somme des valeurs de cette propriété des éléments du système.

Généralement on considère comme principaux les paramètres d'état mesurables directement. On y rapporte la température, la pression, la densité, le volume molaire (spécifique), la concentration. L'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie et les autres paramètres sont habituellement considérés comme fonctions des paramètres principaux. Les autres propriétés sont étudiées uniquement dans les cas particuliers; par exemple l'indice de réfraction est examiné dans la thermodynamique des phénomènes optiques.

Nous insisterons sur le fait que les paramètres thermodynamiques d'état du système caractérisent uniquement un état donné et ne donnent aucune indication sur ses états précédents. *Lorsque le système passe d'un état à un autre, le changement de ses propriétés ne dépend pas de la voie de ce passage (transformation) et ne se définit que par son état initial et final*, c'est-à-dire par les paramètres thermodynamiques à ces deux états. En particulier, si, après son écart par rapport à un certain état initial et après avoir subi quelques changements, le système revient de nouveau à cet état, c'est-à-dire s'il a été soumis à une *transformation (cycle) fermée*, il reprend à la fin de cette transformation les mêmes proprietés qu'il avait à l'état initial. Ainsi, on peut faire abstraction de la nature de la transformation et caractériser le changement du système en examinant seulement ses états initial et final.

L'indépendance du changement des propriétés du système par rapport à la voie du passage n'est pas confirmée en pratique dans les cas où la vitesse du changement d'état du système est inférieure à celle des conditions environnantes. De tels phénomènes qui ne sont observés pour les liquides qu'à des températures très basses sont très caractéristiques par contre pour les corps solides, vu que les transformations structurales dues au changement des conditions environnantes s'y déroulent lentement. C'est pourquoi un corps solide, qui après différentes transformations se trouve dans les mêmes conditions (par exemple initiales), peut avoir des propriétés différentes. Ainsi, un refroidissement rapide de l'alliage (trempe) donne la possibilité de le maintenir dans un état correspondant à l'équilibre de haute température, tandis que le chauffage suivant favorise son passage à l'état stable. En modifiant la vitesse du refroidissement et du chauffage suivant, ainsi que la durée du maintien de l'alliage à des températures variées, on peut obtenir des alliages de propriétés différentes, se rapprochant à tel ou tel degré de la structure d'équilibre. En soumettant, par exemple, un acier trempé au traitement thermique, on parvient à le mettre partiellement (par le revenu) ou totalement (par le recuit) en état thermodynamiquement stable.

Bien qu'assez souvent l'on ait affaire à des systèmes qui se trouvent en état d'équilibre freiné (tels les silicates dont la haute viscosité empêche l'obtention de l'équilibre), ceci ne met pas en cause l'exactitude des résultats des calculs thermodynamiques. On peut toujours se donner une vitesse du changement des conditions environnantes si infime qu'à chaque moment l'état du système sera bien conforme à celles-ci.

La thermodynamique technique examine les transformations fermées étant donné qu'elle a à faire à l'analyse du fonctionnement des diverses machines. Pour cette raison, il est raisonnable d'étudier la matière en s'appuyant sur la *méthode des cycles*. En ce qui concerne la thermodynamique chimique, il est possible de faire appel à une autre méthode. En chimie, de même qu'en technologie chimique on a des transformations après lesquelles le système passe d'un état à un autre qui se distingue de l'état initial. En ce qui concerne l'application pratique du processus chimique, le principe des cycles n'est pas rationnel. C'est pourquoi on se sert souvent de la *méthode des fonctions* qui se fonde sur l'indépendance du changement des proprié-

tés du système par rapport à la nature de la transformation, d'autant plus que cette méthode est plus simple que celle des transformations fermées. La méthode des fonctions permet d'aborder un grand nombre de problèmes compliqués, dont la résolution à l'aide de la méthode des transformations fermées est bien plus difficile et entraîne parfois des opérations volumineuses.

Pression et température

La *pression* caractérise l'interaction du système avec le milieu environnant. C'est le paramètre d'état déterminé par la force agissant dans le corps sur l'unité de surface suivant une normale à celle-ci. Si le système se trouve en équilibre, la pression est la même dans toutes ses parties et est égale à la pression extérieure.

Contrairement à la pression, la *température*, qui détermine l'intensité du mouvement thermique des molécules, ne peut être exprimée en grandeurs simples. On établit d'abord la notion de différence de température, c'est-à-dire le degré d'écart du corps par rapport à l'équilibre thermique avec un autre corps se trouvant à la même pression. Si des corps ayant des températures différentes entrent en contact, on peut observer une égalisation de températures à la suite du passage de la chaleur du corps plus chaud à celui qui l'est moins, c'est-à-dire que le système passe à l'état d'équilibre thermique.

Toute propriété du corps dont le changement est lié avec le changement de température (volume, résistance électrique, force thermoélectromotrice, etc.) peut servir à la détermination quantitative de la température. En mesurant la température, on utilise le plus souvent le changement de volume (de longueur). Le corps thermométrique est mis en contact avec l'eau que l'on choisit généralement en qualité d'étalon. On mesure les volumes de ce corps, qui correspondent à deux valeurs de la température faciles à déterminer : point de fusion de la glace et point d'ébullition de l'eau. La différence des volumes est divisée en un nombre de parties égal (par exemple en 100). Ainsi, on établit l'*échelle empirique* des températures.

La valeur du degré de température et l'origine de lecture sont généralement arbitraires. On aurait pu choisir en qualité d'étalon non pas l'eau, mais n'importe quel autre corps (pourvu que ses propriétés changent d'une façon déterminée avec la température, qu'elles soient bien reproductibles et se laissent bien mesurer) ; on aurait pu choisir d'autres états du corps étalon et diviser la différence des volumes du corps thermométrique en un autre nombre de parties.

Cet arbitraire disparaît si l'on utilise l'*échelle thermodynamique* (*absolue*) des températures, en se fondant sur le deuxième principe de la thermodynamique (cf. ch. IV). Le point initial de cette échelle universelle est la valeur de la température limite basse, *zéro absolu*, égale à —273.15 °C. Les indications sur l'échelle absolue coïncident

avec la température mesurée par un thermomètre rempli de gaz qui se trouve sous pression minimale (théoriquement — de gaz parfait).

Avec l'introduction de l'échelle absolue, la mesure de la température et la notion même de température se trouvent exemptes des particularités individuelles du corps thermométrique. La liaison entre les propriétés des corps prend l'expression la plus simple.

Equation d'état

Les propriétés dont l'ensemble définit l'état du système sont liées l'une à l'autre : si l'une d'elles varie, au moins une autre change. Cette interdépendance trouve son expression dans la dépendance fonctionnelle des paramètres thermodynamiques. L'équation qui relie les paramètres thermodynamiques du système en état d'équilibre est dite *équation d'état*. Ainsi, l'équation $\varphi(P, V, T) = 0$ est une équation d'état du corps pur ; si les champs électrique et magnétique sont absents, on peut négliger les énergies gravifique et superficielle, le volume est rempli régulièrement et la température et la pression sont constantes dans tous les éléments du système. Une nouvelle condition, la constance de la concentration des corps dans tout le volume, s'impose à un mélange (solution) homogène. En cas de système hétérogène, chaque phase sera caractérisée par sa propre équation d'état.

Dans certains cas relativement rares où il s'agit de transformations se produisant dans les couches superficielles, il convient d'introduire une nouvelle grandeur, l'énergie superficielle. Par exemple, pour définir l'état d'une goutte de liquide en équilibre avec la vapeur, il faut aussi tenir compte de la courbure de la surface (cf. ch. VII, § 6), car dans ce cas l'énergie superficielle est relativement grande (si la goutte porte en outre une charge électrique, une nouvelle variable fera son apparition et la pression de la vapeur saturante changera). Généralement, en étudiant les diverses propriétés des systèmes de haute dispersité, il faut prendre en considération l'influence de la dimension des particules. Ainsi, la capacité calorifique des plus petits cristaux ($\sim$200 Å) de MgO est de 7 % supérieure à celle des gros cristaux.

Si tout état correspondant aux conditions mentionnées plus haut peut être exprimé par une équation d'état, la conclusion inverse est fausse. Ainsi, on peut indiquer les valeurs P, V et T vérifiant l'équation d'état $\varphi(P, V, T) = 0$, mais ne répondant à aucun état physiquement possible. A titre d'exemple, on peut citer l'état correspondant à un point quelconque sur n'importe laquelle des isothermes de Van der Waals à une température inférieure à la température critique et à la portion de la courbe où $(\partial P/\partial V)_T > 0$ (cf. page 92).

Etant donné l'interdépendance des propriétés du système, pour déterminer son état, il suffit seulement d'indiquer un certain nombre de propriétés. Ainsi, on pourra considérer l'état du gaz comme étant fixé, si deux paramètres sont indiqués, par exemple la température et la pression ; la valeur du volume sera définie par l'équation d'état $V = \varphi(P, T)$.

Graphiquement, l'équation $\varphi(P, V, T) = 0$ est une équation de la surface construite sur trois axes perpendiculaires entre eux, dont

chacun correspond à un paramètre thermodynamique. C'est pourquoi tout état d'équilibre du système défini par un certain ensemble des valeurs numériques des paramètres sera représenté par un point situé sur la surface thermodynamique obtenue. Un tel point est dit *figuratif*, et la surface *caractéristique*. Si l'état du système change, le point figuratif se déplace sur la surface, décrivant une certaine courbe.

Ainsi, la *surface thermodynamique* se présente comme le lieu géométrique des points représentant les états d'équilibre du système en fonction des paramètres thermodynamiques.

3. Travail et chaleur

Le travail et la chaleur sont des caractéristiques quantitatives des deux formes d'échange d'énergie entre le système et le milieu environnant. Le *travail de la transformation* est l'énergie transmise d'un corps à un autre lors de leur interaction, qui ne dépend pas de la température de ces corps et qui n'est pas liée au transfert de la matière d'un corps à un autre.

Le *travail* (A), réalisé par un système, est conditionné par l'interaction entre le système et le milieu environnant, à la suite de quoi les forces extérieures déséquilibrant le système sont surmontées. Le travail est défini comme la somme des produits des forces agissant sur le système par une voie correspondante (de la pression par le changement de volume, de la tension superficielle par le changement de surface, etc.). Si la seule force agissant sur le système est la pression extérieure, le polynôme exprimant le travail se transforme en monôme. Pour une transformation élémentaire au cours de laquelle la pression extérieure peut être considérée comme invariable, ce monôme prend la forme $P\,dV$. On examinera seulement, sauf mention spéciale, les systèmes soumis à l'action de la pression et l'on ne considérera presque pas les cas où le travail ne peut être exprimé par $\int P\,dV$.

En thermodynamique on considère en général comme positif le travail exercé par un système sur le milieu (par exemple, au cours de la détente du gaz, vaporisation, dissociation). Dans les cas où le travail est effectué par les forces extérieures (par exemple, au cours de la compression du gaz), on le considère comme négatif.

L'énergie transmise par un corps à un autre lors de leur interaction, qui dépend seulement de la température de ces corps et qui n'est pas liée au transfert de la substance d'un corps à un autre, est dite *chaleur de transformation*. Le dégagement ou l'absorption de la chaleur (Q) par le système est le résultat d'un déséquilibre thermique entre le système et le milieu environnant. En thermodynamique, on considère généralement que la chaleur fournie au système est

positive et la chaleur cédée par le système est négative. Ainsi, l'effet thermique de la réaction chimique exothermique est négatif et celui de la réaction endothermique est positif. La transformation au cours de laquelle un système ne reçoit pas de chaleur de l'extérieur et ne la cède pas est dite *adiabatique*.

4. Transformations réversibles et irréversibles

Tout changement de système provoqué par au moins un paramètre thermodynamique est dit *transformation thermodynamique*.

Soit un système qui se trouve en état d'équilibre thermodynamique et qui subit de la part du milieu environnant des influences continues infiniment petites. Ce système parcourt une série d'états d'équilibre successifs ; si le travail effectué est maximal possible, alors le système devient le siège d'une *transformation d'équilibre*.

Il s'ensuit de la définition que les particularités caractéristiques de la transformation d'équilibre sont les suivantes.

1. Bilatéralité (car le sens de la transformation est défini par l'influence infiniment petite sur le système).

2. Absence totale de pertes (car le système effectue le travail maximal possible).

3. Egalité des forces agissant sur le système (pression, champ électrique, etc., selon la nature de la transformation) et des forces qui s'y opposent (plus précisément, la différence infiniment petite de leur valeur). Seule la détente d'équilibre du gaz permet de se servir de l'équation

$$A = \int_1^2 P\,dV$$

où P est la pression dans le système.

Ce n'est que dans le cas de la détente d'équilibre du gaz parfait pour 1 mole duquel $PV = RT$

$$A = \int_1^2 P\,dV = \int_1^2 \frac{RT}{V}\,dV$$

En cas de détente de déséquilibre

$$A < \int_1^2 \frac{RT}{V}\,dV$$

4. Egalité des températures du système et du milieu environnant (plus précisément, différence infiniment petite entre celles-ci), si le système n'est pas isolé par une enveloppe adiabatique.

5. Durée infiniment grande de la transformation pour n'importe quel changement fini d'état du système. Cette particularité est condi-

tionnée par la vitesse infiniment petite de la transformation. En effet, si les vitesses ont une valeur finie, un changement infiniment petit de la force agissante ne suffira pas pour provoquer une transformation. Ceci s'explique par l'apparition des différences finies concernant les grandeurs P et T dans le système même et entre le système et le milieu environnant, ainsi que par l'apparition de pertes dues, par exemple, au frottement. Ainsi, bien que cette particularité soit sans importance en thermodynamique (puisque la durée de la transformation n'y est pas examinée), elle a une grande portée pratique.

Si la transformation d'équilibre se fait d'une manière infiniment lente, l'inverse est généralement faux. Ainsi, la décharge d'un condensateur par une très grande résistance se fait très lentement, sans être toutefois une transformation d'équilibre. Certains cas contraires sont aussi possibles, quand la transformation a lieu à une vitesse finie, tout en étant une transformation d'équilibre (transformations rapides ayant lieu dans les conditions où les forces de friction sont pratiquement absentes). Néanmoins tous ces cas sont très rares. La transformation qui a lieu quand un système passe par les états hors d'équilibre est dite *transformation déséquilibrée*. Elle est la conséquence d'une influence finie sur le système se trouvant en équilibre. Une perturbation de liaison entre le système et le milieu environnant qui communique un choc au système et provoque ainsi une transformation déséquilibrée n'aboutit pas à son interruption. En d'autres mots, la transformation déséquilibrée ayant commencé se déroule dans un système isolé jusqu'à ce que l'état d'équilibre s'y établisse. De cette manière, la transformation déséquilibrée est unilatérale. En outre, étant donné la vitesse finie de la transformation et la présence des pertes (par exemple, par frottement), le travail accompli par le système est inférieur à celui de la transformation d'équilibre.

Ayant effectué une transformation d'équilibre, le système peut revenir à l'état initial après avoir passé lors de la transformation inverse par les mêmes états d'équilibre que lors de la transformation directe. Cette propriété de la transformation d'équilibre est appelée *réversibilité*. C'est pourquoi une transformation thermodynamique après laquelle le système considéré et les systèmes en interaction avec lui (milieu environnant) peuvent revenir à l'état initial est dite *réversible*.

S'il n'en va pas ainsi, autrement dit si des changements quelconques survenus lors de la transformation dans un sens et dans l'autre restent dans le milieu environnant ou dans le système même, la transformation est dite *irréversible* *.

---

* La notion de réversibilité et d'irréversibilité thermodynamiques ne doit pas être confondue avec les notions chimiques respectives.

Il est évident que non seulement les transformations déséquilibrées sont irréversibles, mais aussi les transformations pseudoéquilibrées, quand le système, passant par les états d'équilibre, n'accomplit pas un travail maximal.

La différence entre les transformations irréversibles (déséquilibrées) et réversibles (d'équilibre) * peut être illustrée par les exemples suivants.

1. Examinons la détente du gaz se trouvant sous le piston dans un cylindre dont les parois ont une conductibilité thermique absolue

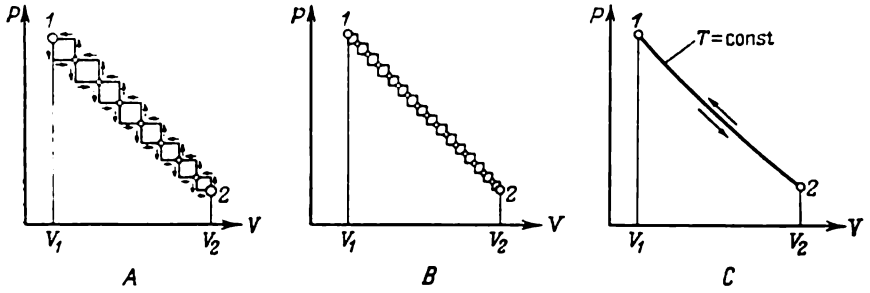


Fig. 1. Schéma des transformations irréversibles (*A*, *B*) et réversible (*C*).

(le cylindre se trouve dans le thermostat). Si la pression du gaz est équilibrée par un certain nombre fini de masses identiques finies, le volume du gaz variera d'une valeur déterminée chaque fois que l'on enlève du piston ces charges l'une après l'autre. Après l'enlèvement de chaque charge, la pression chute brusquement avec la détente du gaz. Dès que le volume du gaz atteindra la valeur correspondant à la nouvelle masse, l'équilibre s'établit dans le système. Ensuite l'on enlève la charge suivante. La transformation décrite sera traduite dans les coordonnées P — V par une ligne polygonale descendante (fig. 1*A*) dont le nombre d'étages est égal à celui des charges enlevées du piston.

Au contraire, chaque fois que l'on place une charge, on observe une brusque augmentation de la pression et la diminution du volume ; dès que le volume du gaz devient égal à son volume avant l'enlèvement de la charge, la transformation cesse. C'est pourquoi le retour du système à l'état initial (compression) à l'aide de la pose successive des mêmes charges sera représenté par une ligne polygonale ascen-

* On ne peut parler de transformations réversibles ou irréversibles que dans le cas où l'on examine un système isolé. En ce qui concerne les systèmes non isolés, il faut employer, strictement parlant, les termes « équilibré » et « déséquilibré ». Mais comme la condition suffisante de la réversibilité des transformations est leur équilibre, on n'emploiera principalement dans la suite que les termes « réversibilité » et « irréversibilité ».

dante. Il est évident que les transformations directe et inverse sont irréversibles.

Procédons à la même expérience en remplaçant les charges par des charges plus petites (fig. 1*B*). Bien qu'alors le nombre de points de contact des deux lignes caractérisant l'état d'équilibre du système soit plus grand, la transformation reste comme auparavant irréversible.

A la limite, quand les charges sont infiniment petites (et leur nombre est infiniment grand), le système passe constamment par des états d'équilibre dans les deux sens. Cette transformation (fig. 1*C*) sera réversible.

Le travail de la transformation irréversible est égal à

$$A_{\text{ir}} = \sum_{V_1}^{V_2} P_i \, \Delta V_i$$

où P_i est la pression extérieure ; ΔV_i le changement de volume correspondant à une pression donnée (en enlevant la charge respective).

Avec la diminution du degré d'irréversibilité, c'est-à-dire à mesure que la transformation se rapproche de la transformation d'équilibre, le nombre de termes de cette somme augmente, tandis que les valeurs de ΔV_i diminuent, par suite de quoi le travail accompli par le système s'accroît lui aussi. A la limite, lorsque la transformation devient réversible et le nombre de termes $P_i \Delta V_i$ augmente jusqu'à l'infini, tandis que chaque terme d'une somme devient infiniment petit (car $\Delta V_i \to 0$), le travail atteint la valeur maximale

$$A_{\text{rév}} = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV$$

Il s'ensuit de la figure 1 que l'aire numériquement égale au travail de la détente réversible est maximale (la comparaison de la transformation réversible avec la transformation irréversible n'est justifiée que pour les mêmes états initial et final du système, comme c'est ici le cas).

Si le travail est accompli sur le système, il sera minimal dans la transformation réversible (l'aire au-dessous de la courbe sur la figure 1*C* est inférieure à celle qui se trouve sous les lignes polygonales ascendantes sur les figures 1*A* et *B*).

Le travail dépensé lors de la transformation réversible (travail minimal) *est égal au travail obtenu à partir du système dans la même transformation réversible* (travail maximal). Ceci est également illustré par la figure 1*C*.

2. Si les processus de charge et de décharge des accumulateurs étaient réversibles, les courbes des deux processus coïncideraient. En réalité, le travail dépensé pour la charge est plus grand, tandis qu'à

la décharge le travail obtenu est plus petit qu'à la transformation réversible (fig. 2).

L'introduction de la notion de « transformation réversible » peut paraître injustifiée. Dans la nature on n'a à faire qu'aux transformations thermodynamiques irréversibles, car tous les changements réels

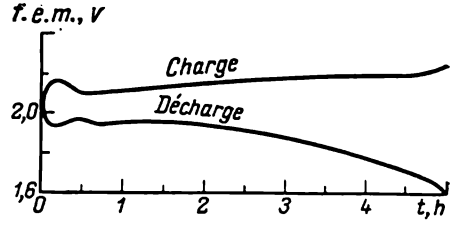


Fig. 2. Courbes de charge et de décharge d'un accumulateur au plomb.

ont lieu dans le temps (c'est-à-dire à une vitesse finie) avec des différences finies entre les forces agissant sur le système et s'y opposant et ils sont accompagnés de différentes pertes dues à la friction, à la transmission de chaleur, à la diffusion, au rayonnement, etc. *

Parmi les transformations qui ne se distinguent pratiquement pas des transformations réversibles, on peut citer:

1) le déplacement d'un piston séparant deux gaz qui se trouvent à des pressions différant très peu l'une de l'autre;

2) la cristallisation d'une solution saturée où une variation infiniment petite de pression ou de température entraîne la vaporisation ou la condensation du dissolvant et donne la précipitation ou la dissolution du corps;

3) la compensation de la f.é.m. d'une pile galvanique quelconque par le raccordement d'une autre pile dont la f.é.m. est d'un sens opposé, lorsque, en modifiant la f.é.m. d'une valeur de l'ordre de $\pm 10^{-6}$ V, on oblige la réaction à se dérouler dans la pile dans le sens direct ou inverse.

Toutefois, la thermodynamique appliquée avec succès à la résolution des problèmes techniques est une science concernant notamment les transformations réversibles.

Le bien-fondé de la notion de transformation réversible s'explique par toute une série de considérations.

Premièrement, on peut toujours représenter toute transformation réelle comme se déroulant dans les conditions si proches que l'on veut des conditions du déroulement d'une transformation réversible (c'est-à-dire que l'on peut la considérer comme réversible aux erreurs de l'expérience près). Cela explique également l'emploi en thermodynamique de notions telles que système isolé, vide absolu, gaz parfait, solution idéale, zéro absolu des températures et autres, c'est-à-dire de différentes notions limites.

* Ce n'est qu'au voisinage du zéro absolu, où les effets irréversibles deviennent imperceptibles, que les transformations réelles se rapprochent des transformations réversibles.

Deuxièmement, en comparant n'importe quelle transformation réelle avec la transformation réversible, on peut établir dans chaque cas concret la possibilité de l'augmentation de l'efficacité de la transformation.

Troisièmement, c'est uniquement dans une transformation réversible que les paramètres thermodynamiques prennent une signification univalente et que deviennent possibles les calculs thermodynamiques déterminant les changements des différentes propriétés du système dans la transformation réversible. Le changement des propriétés d'un système étant indépendant de la voie de déroulement de la transformation, les changements trouvés coïncideront avec le changement des particularités accompagnant la transformation irréversible (lorsque les états initial et final des systèmes coïncident). Et même graphiquement, il est impossible de représenter les transformations irréversibles, car tout point dans un système de coordonnées respectif, par exemple dans le système de coordonnées $P - T$, caractérisant l'état d'équilibre, se transforme dans un système accomplissant une transformation irréversible en un domaine indéterminé. Ce domaine, dont les dimensions deviennent d'autant plus importantes que l'état du système s'éloigne de l'état d'équilibre, comprendra l'ensemble des points embrassant un certain intervalle d'états d'équilibre. Pour cette raison, on ne peut représenter graphiquement qu'une transformation réversible. Par conséquent, la figure 1*A* et *B* a un caractère conventionnel, illustrant l'indétermination des valeurs de P et V entre les états d'équilibre respectifs du système.

La question concernant la réversibilité et l'irréversibilité des transformations est liée au deuxième principe de la thermodynamique, qui sera examiné plus loin (voir ch. IV).

Exemple 1. Au-dessus d un piston impondérable, sous lequel se trouve un gaz dans le cylindre, est situé un certain nombre de tiges placées dans les parois du cylindre suivant sa hauteur; la tige inférieure retient le piston. En éloignant (de bas en haut) ces tiges l'une après l'autre, on déplace le piston et une détente du gaz se produit. Pourra-t-on considérer cette transformation comme réversible si les tiges sont situées à une distance infiniment petite l'une de l'autre et si le piston (surmonté par un vide) se déplace sans frottement?

Solution. La transformation examinée sera pseudoéquilibrée et par conséquent irréversible, car lors de la détente le gaz ne produira pas de travail (absence de contre-pression). Pour que la transformation soit réversible, il faut remplacer les tiges par une masse et charger graduellement le piston, amenant simultanément la chaleur équivalant au travail accompli par le gaz.

5. Relations mathématiques liant les paramètres d'état

L'indépendance du changement d'une propriété quelconque du système par rapport à la nature de la transformation qui s'y déroule signifie qu'un *changement infiniment petit de la propriété est une dif-*

férentielle totale. Démontrons cette proposition. Soit z une particularité quelconque du système déterminée par deux autres particularités x et y, c'est-à-dire $z = \varphi(x, y)$; alors l'expression

$$dz = M\,dx + N\,dy \tag{I.1}$$

où M et N sont aussi les fonctions de x et y, est une différentielle totale. Cela signifie que

$$dz = (\partial z/\partial x)_y\,dx + (\partial z/\partial y)_x\,dy \tag{I.2}$$

En comparant (I.1) et (I.2), on voit que

$$M = (\partial z/\partial x)_y \text{ et } N = (\partial z/\partial y)_x \tag{I.3}$$

d'où

$$(\partial M/\partial y)_x = \partial^2 z/\partial y\,\partial x \text{ et } (\partial N/\partial x)_y = \partial^2 z/\partial x\,\partial y \tag{I.4}$$

La valeur des dérivées étant indépendante de l'ordre de dérivation, on a donc

$$(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y \tag{I.5}$$

Ce qui démontre le premier théorème de la différentielle totale.

Si dans l'équation (I.1) M et N ne satisfont pas à (1.5), alors dz n'est pas une différentielle totale — théorème réciproque qu'il n'est pas non plus difficile de démontrer. Dans ce cas, le binôme examiné est tout simplement un infiniment petit, en d'autres mots, z n'est pas la propriété du système.

Le deuxième théorème s'énonce comme suit : *si la quantité sous le signe somme est une différentielle totale, le résultat de l'intégration ne dépend pas du chemin d'intégration, mais il dépend uniquement des coordonnées des points initial et final.*

En effet, si $z = \varphi(x, y)$, alors

$$z_2 - z_1 = \int_1^2 dz = \int_1^2 d\varphi(x, y) = \varphi(x_2, y_2) - \varphi(x_1, y_1) \tag{I.6}$$

Le théorème réciproque est aussi facile à démontrer.

Du deuxième théorème découle le troisième : *l'intégrale de la différentielle totale lors de l'intégration suivant un contour fermé est nulle*, ainsi que sa réciproque : *si l'intégrale prise le long d'un contour fermé est nulle, c'est-à-dire si*

$$\oint dz = 0 \tag{I.7}$$

la quantité sous le signe somme se présente comme différentielle totale.

Dans les équations précédentes, il n'y avait que deux variables ; nous nous limitons à ce cas puisque, comme on le verra dans la suite, il est le plus fréquent.

La plus grande partie des transformations thermodynamiques se déroulant dans les conditions d'invariabilité d'un paramètre quel-

conque, on utilise largement les dérivées partielles en thermodynamique. Elles sont liées par la relation *:

$$(\partial z/\partial x)_y\,(\partial x/\partial y)_z\,(\partial y/\partial z)_x = -1 \qquad (I.8)$$

Cette relation permettant de calculer n'importe laquelle des dérivées, quand les autres sont connues, et répondant à la dépendance fonctionnelle $\varphi\,(x, y, z) = 0$ peut être écrite de différentes manières, car on peut prendre en qualité de premier facteur une dérivée partielle quelconque. Si l'on porte alors son attention sur la régularité dans la variation des lettres qui correspondent aux trois variables dans l'équation (I.8), il ne sera pas difficile d'écrire les dérivées partielles suivantes.

Exemple 2. Soit la relation $U = \varphi\,(V, T)$, où U est l'énergie interne d'un système. De quelle forme sera l'équation reliant la variation de U avec celle de P et T si la relation $V = \varphi\,(P, T)$ est connue?

Solution. En vertu de (I.2)

$$dU = (\partial U/\partial V)_T\,dV + (\partial U/\partial T)_V\,dT$$

et

$$dV = (\partial V/\partial P)_T\,dP + (\partial V/\partial T)_P\,dT$$

En portant la valeur dV de la deuxième équation dans la première, on aura

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right] + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

ou

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]}_{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P} dT$$

De la même manière, on peut passer d'une série de variables indépendantes à l'autre pour d'autres cas aussi.

Exemple 3. Montrer que la quantité $dz = x\,dy + y\,dx$ est une différentielle totale.

Solution. Il résulte directement de (I.5) que dz est une différentielle totale. Ceci peut être aussi démontré graphiquement.

Soit une série de courbes tracées dans le système de coordonnées $y - x$ et reliant des points *1* et *2* (fig. 3).

Pour n'importe quelle de ces courbes l'intégrale

$$\int_1^2 (x\,dy + y\,dx) = \int_1^2 d\,(x, y)$$

---

* Pour $z = \text{const}$ l'expression (I.2) prendra la forme:

$$0 = (\partial z/\partial x)_y\,(\partial x)_z + (\partial z/\partial y)_x\,(\partial y)_z$$

ou

$$0 = (\partial z/\partial x)_y\,(\partial x/\partial y)_z + (\partial z/\partial y)_x$$

Après avoir multiplié les deux membres de la dernière équation par $(\partial y/\partial z)_x$, on aura (I.8).

aura une même valeur, égale à la somme de deux surfaces, dont l'une est formée par la courbe considérée, par deux verticales abaissées sur l'axe d'abscisses à partir des points *1* et *2* et par l'axe d'abscisses, et l'autre par la courbe donnée, par deux horizontales tracées à partir de ces mêmes points jusqu'à l'intersection avec l'axe d'ordonnées et par l'axe d'ordonnées. C'est pourquoi la variation

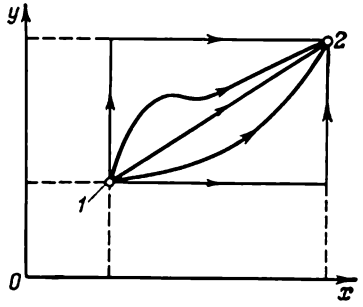


Fig. 3. Indépendance du changement des propriétés par rapport à la nature de la transformation.
Pour l'exemple 3.

sommaire de z lors du déplacement de *1* en *2* suivant une courbe quelconque et lors du retour au point initial par une autre voie doit être nulle conformément à (I.7).

Concrétisons le calcul.

Supposons qu'on prend pour système 1 mole de gaz, par exemple de méthane, et pour variables x, y et z respectivement la température, la pression et la propriété dite enthalpie H (cf. page 39). Soit un déplacement à partir du point *1* caractérisant l'état d'un système avec les propriétés T_1, P_1 et H_1 au point *2* qui correspond à l'état du système avec les propriétés T_2, P_2 et H_2 réalisé par deux procédés:

1) chauffage isobare jusqu'à T_2 suivi de compression isothermique de P_1 à P_2;

2) compression isothermique jusqu'à P_2 suivie de chauffage isobare de T_1 à T_2.

Dans les deux cas, la variation d'enthalpie du méthane sera identique; conformément à l'équation (I.6) elle sera égale à

$$H_2-H_1=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT+\int_{P_1}^{P_2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Pour obtenir le résultat numérique, il faut disposer de la relation entre $(\partial H/\partial T)_P$ et T et entre $(\partial H/\partial P)_T$ et P. Ces dérivées (cf. pages 58 et 100) sont égales à $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ et $(\partial H/\partial P)_T = V - T\,(\partial V/\partial T)_P$ (C_P est la capacité calorifique à pression constante). C'est pourquoi

$$H_2-H_1=\int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT+\int_{P_1}^{P_2}\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP$$

Par conséquent, pour calculer $H_2 - H_1$ d'après le premier procédé, il faut disposer de la relation entre la température et la capacité calorifique du méthane à une basse pression P_1 (admettons 1 atm) dans l'intervalle de température $T_1 - T_2$ et de la relation entre le volume du méthane et l'inclinaison des isobares et la pression (dans l'intervalle $P_1 - P_2$) à une haute température T_2. Pour le deuxième procédé de calcul, on aura besoin des valeurs $V = \varphi(P)$ et $(\partial V/\partial T)_P = \varphi(P)$ à basse température et $C_P = \varphi(T)$ à une pression élevée.

Les deux procédés de calcul doivent aboutir à des résultats identiques, c'est pourquoi on choisit celui qui dispose des données expérimentales. Comme les valeurs $C_P = \varphi(T)$ des gaz comprimés sont peu accessibles et souvent insuffisamment sûres (leur mesure et leur calcul sont assez compliqués), il est plus raisonnable de choisir le premier procédé.

Exemple 4. Démontrer à l'aide de l'équation (I.8) que le module d'élasticité d'un corps $m = -[\partial P/(\partial V/V)]_T$ est égal à $\gamma P/\alpha$, où

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ est le coefficient isobarique de la détente}$$

et

$$\gamma = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ le coefficient isochore de la pression.}$$

Solution. En conformité avec (1.8)

$$(\partial P/\partial T)_V = -(\partial P/\partial V)_T\,(\partial V/\partial T)_P$$

Après avoir multiplié et divisé le deuxième membre de cette équation par V, on aura

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = m\alpha$$

Puisque $(\partial P/\partial T)_V = \gamma P$, on a $m = \gamma P/\alpha$.

§ 3. TERMES ET NOTATIONS UTILISÉS

Vu que le mécanisme de transformation en thermodynamique n'est pas examiné, les équations qui décrivent les transformations relient seulement l'état initial (premier membre de l'équation) et l'état final (deuxième membre de l'équation) du système. Chaque formule chimique désignera non seulement la nature du corps, mais aussi sa quantité (une mole).

La concentration du corps dans un mélange (solution) est exprimée dans la grande majorité des cas en *fractions molaires*

$$N_i \equiv \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots + n_k} \tag{I.9}$$

c'est-à-dire par le nombre de moles du corps considéré n_i, rapporté au nombre total de moles $n_1 + n_2 + \ldots + n_k$ (cf. également page 241).

Dans une formule chimique du corps, on indique entre parenthèses la caractéristique sommaire de son état physique. Sauf mention spéciale, on peut considérer que le corps se trouve sous pression de 1 atm et que son état d'agrégation répond aux conditions normales.

S'il est besoin de caractériser la transformation, son équation sera accompagnée du symbole ΔX, ce qui signifie l'accroissement de la propriété X lors du passage du système de l'état initial à l'état final, c'est-à-dire $\Delta X = \sum X_{\text{fin}} - \sum X_{\text{init}}$ (calculé pour 1 mole). Ainsi, l'écriture

$$H_2O\,(c) = H_2O\,(l),\ \Delta V = -2\ \text{ml}$$

signifie que la fusion de 1 mole de glace à la pression atmosphérique et à la température de 0 °C est accompagnée d'une diminution de volume égale à 2 ml.

L'écriture $X = \text{const}$ signifie tout simplement le fait de la constance d'une propriété donnée (à la suite d'une restriction quelconque imposée au système) et ne mentionne pas les valeurs de la constante. C'est pourquoi on utilise partout le symbole const sans indices. Pour indiquer n'importe quelle dépendance fonctionnelle, on utilise aussi un seul symbole (φ).

La liste des principaux termes et notations utilisés avec l'indication des unités de mesure est donnée ci-dessous.

Dans le texte les unités de mesure sont omises et ne sont données qu'au cas où elles ne coïncident pas avec celles qui figurent dans la liste. Ainsi, à une valeur déterminée correspondra toujours une même unité de mesure. Par exemple, P et T correspondent à la pression absolue en atmosphères physiques et à la température en degrés de l'échelle absolue. Les grandeurs extensives sont exprimées par la fraction dont le dénominateur correspond à une mole ; par exemple, les unités de mesure de V et S sont cm³/mole et cal/(mole·K). Dans les cas où l'on examine non pas les grandeurs molaires, mais les propriétés extensives indépendamment de la quantité du corps, aucun nouveau symbole n'est introduit et l'on entend seulement par cela qu'une valeur donnée correspond à la quantité totale du corps (ce qui est mentionné dans certains cas).

LISTE DES PRINCIPAUX TERMES ET NOTATIONS UTILISÉS

A	travail produit par un système (cal/mole);
A'	travail total avec déduction du travail contre la pression externe (cal/mole);
a	activité;
C	capacité calorifique [cal/(mole·K)];
E	force électromotrice (V);
F	énergie de Helmholtz (potentiel isochore-isothermique) (cal/mole);
$-\Delta F_T$	travail maximal (cal/mole);
$\mathfrak{F}$	constante de Faraday;
f	fugacité (atm): nombre de degrés de liberté;
G	énergie de Gibbs (potentiel isobare-isothermique) (cal/mole);
$-\Delta G_{P,T}$	travail utile maximal (cal/mole);
g	masse statistique;
H	enthalpie (cal/mole);
h	constante de Planck;
I	constante d'intégration de l'équation $\Delta G^\circ = f(T)$;
i	constante chimique conventionnelle;
j	constante chimique vraie;
K_a	constante d'équilibre chimique (pour les cas particuliers également K_P, K_C, K_N);
K	constante de la loi de Henry; nombre de constituants;
k	constante de Boltzmann;

M masse moléculaire;
m molalité;
N_A nombre d'Avogadro;
N_i fraction molaire du i-ème constituant;
n nombre de moles;
P pression (atm);
Q chaleur (cal/mole); somme d'états;
R constante universelle de gaz *;
S entropie [cal/(mole·K)];
T température absolue (K) **;
t température (°C);
U énergie interne (cal/mole);
V volume (cm³/mole);
X propriété extensive;
z coefficient de compressibilité;
α volume « restant » $(RT/P - V)$;
γ coefficient d'activité; coefficient de fugacité;
Δ variation des propriétés finie (la valeur positive signifie l'augmentation);
ρ densité (mole/cm³);
Θ température caractéristique (K);
μ potentiel chimique; coefficient différentiel de l'effet Joule-Thomson (atm/K); force ionique;
δ rapport du volume au volume critique (volume réduit);
ν fréquence d'oscillations;
π rapport de la pression à la pression critique (pression réduite);
τ rapport de la température absolue à la température critique absolue (température réduite);
Φ nombre de phases; grandeur molaire apparente.

Indices supérieurs (se rapportent en général à la phase):
° propriété du corps pur ou propriété du corps à l'état standard;
★ propriété du corps dans le système à l'état parfait correspondant à la pression infiniment petite ou à la dilution infiniment grande;
g état gazeux;
l état liquide;
c état cristallin.

Indices inférieurs (se rapportent en général au constituant), l'indice numérique désigne la température; s'il est relatif à une autre grandeur, il est alors accompagné de la notation respective;
i propriété du i-ème constituant du système;
0 propriété du corps (du système) à $T = 0$;
X propriété du système à un paramètre constant X;
1 et *2* propriétés du solvant et du soluté; propriétés du système à l'état initial et à l'état final;
N constance de la composition;
j relatif à tous les constituants, excepté le i-ème constituant;
p.éb.n. point d'ébullition normal;
cr relatif à l'état critique;
éq coexistence d'équilibre.

Les références sont données entre crochets; la lettre se réfère à une rubrique de la liste à la fin du livre, les chiffres indiquent le numéro d'ordre.

---

* La grandeur R sera dans la suite prise égale à 1,987 cal/mole = = $8{,}314 \cdot 10^7$ erg/(mole·K) = 0,848 kgm/(mole·K) = 82,06 ml·atm/(mole·K).
** La grandeur $T_{0°C}$ est prise dans les exemples numériques égale à 273,2 K.

CHAPITRE II

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 1. ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE

Le premier principe de la thermodynamique est un cas particulier de la *loi de conservation et de transformation de l'énergie* appliquée aux transformations accompagnées du dégagement, de l'absorption ou de la transformation de la chaleur.

La loi de conservation de l'énergie pour différentes formes du mouvement mécanique a été formulée à maintes reprises sous forme qualitative (Descartes, 1640) et quantitative (Leibniz, 1697). Les recherches de M. Lomonossov (1745-1746) où est envisagée la définition généralisée du principe de conservation de la matière et du mouvement qui par la suite a été reconnu comme loi générale de la nature revêtent une importance particulière. La loi de conservation de l'énergie a été démontrée pour la transformation mutuelle de chaleur en travail grâce aux travaux de G. Hess (1836), Mayer (1842), Joule (1847) et Helmholtz (1847).

Selon F. Engels la loi de conservation et de transformation de l'énergie traduit la non-annihilation du mouvement non seulement du point de vue quantitatif, mais aussi du point de vue qualitatif *, c'est-à-dire que l'énergie peut se transformer d'une façon illimitée dans une forme ou une autre de mouvement.

1. Cycles fermés

Si dans un certain nombre de systèmes ont lieu des cycles thermodynamiques fermés et si pour chacun d'eux est calculé le bilan de chaleur Q et de travail A, alors conformément à l'expérience et indépendamment du caractère de la transformation et de la nature du système

$$\frac{\sum Q_1}{\sum A_1} = \frac{\sum Q_2}{\sum A_2} = \frac{\sum Q_3}{\sum A_3} = \ldots = \text{const} \qquad \text{(II.1)}$$

où $\sum Q_i$ est la somme algébrique des chaleurs de toutes les transformations qui évoluent dans le i-ème système, $\sum A_i$ la somme algébrique

* F. Engels. La Dialectique de la Nature.

de tous les travaux produits par le i-ème système contre toutes les forces agissant sur lui (pression, f.é.m., etc.), const l'*équivalent mécanique de la chaleur*, dont la valeur numérique dépend des unités de mesure de Q et A ; si les unités de mesure sont identiques, il est égal à l'unité.

L'équation (II.1) établit l'équivalence entre la chaleur et le travail.

En thermodynamique Q et A sont généralement exprimés en calories. Alors la constante dans (II.1) sera égale à l'unité. Avec la règle des signes choisie pour Q et A elle sera positive.

Ecrivons l'équation (II.1) sous une forme généralisée :

$$Q = A \text{ ou } Q - A = 0$$

où (II.2)

$$Q = \sum Q_i \text{ et } A = \sum A_i$$

Il résulte directement de (II.2) qu'il est impossible de construire une machine qui permettrait d'augmenter la quantité d'énergie dans un système isolé. Cette formulation du premier principe est souvent donnée sous une forme plus concise : *le moteur à mouvement perpétuel (perpetuum mobile) de première espèce est impossible* *.

2. Cycles ouverts. Energie interne

Pour un cycle ouvert $Q \neq A$, car outre la transformation de la chaleur en travail a lieu le changement du système même **.

Supposons que le passage d'un système quelconque de l'état *1* à l'état *2* peut se faire par plusieurs voies (voir fig. 3). Choisissons parmi elles trois voies et désignons les bilans de chaleur et de travail respectivement par Q_1, A_1 ; Q_2, A_2 ; Q_3, A_3.

Réalisons deux cycles fermés : 1) transition directe par la première voie, transition inverse par la deuxième ; 2) transition directe par la première voie, transition inverse par la troisième. Ces deux cycles indépendants l'un de l'autre peuvent être représentés, en conformité avec (II.2), par les équations

$$Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2 \text{ et } Q_1 + Q_3 = A_1 + A_3$$

En déduisant la première équation de la seconde, on aura après la transformation

$$Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3$$

* Dès 1775, l'Académie des Sciences française refusait d'examiner des projets quelconques du moteur à mouvement perpétuel. Ces projets étaient refusés par la résolution « Considérer comme non présenté » apposée sur les pages de titre des pareils projets.

** Les transformations de la détente (compression) isotherme d'un gaz parfait et certaines réactions chimiques constituent des exceptions.

Etendons ces mêmes raisonnements à un nombre quelconque de cycles où les voies directes coïncident, tandis que les voies inverses, qui remettent le système à l'état initial, ne le sont pas ; on aura alors

$$Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3 = \ldots = \text{const}$$

c'est-à-dire que pour un cycle ouvert la quantité $Q - A$ ne dépend pas de la voie de transition et n'est déterminée que par les états initial et final du système.

Autrement dit, la quantité $Q - A$ pour une transformation quelconque est déterminée par le changement d'une certaine propriété du système. Cette propriété est dite *énergie interne* (ou énergie) et c'est une fonction de l'état du système, caractérisée par le fait que son accroissement lors de toute transformation est égal à la somme de la chaleur transmise au système et du travail produit sur le système.

La valeur absolue de l'énergie ne peut être déterminée, car il est impossible de ramener le système à un état privé d'énergie. Toutefois, il n'en découle aucun inconvénient pratique, car le résultat de l'évolution d'une transformation quelconque est le changement d'énergie. Si l'on veut, on peut faire la lecture à partir d'un état quelconque du système, en lui attribuant conventionnellement une énergie de valeur nulle.

En général l'énergie du système est fonction de l'état du système et se compose de trois parties : 1) énergie cinétique du mouvement du système tout entier ; 2) énergie potentielle conditionnée par la position du système dans un champ extérieur quelconque (à condition que l'état thermodynamique du système ne change pas lors de son déplacement dans ce champ) ; 3) énergie interne U.

Ordinairement, la thermodynamique chimique examine les systèmes immobiles lorsque le champ extérieur est absent ; alors l'énergie totale du système sera égale à l'énergie interne. Cette dernière est la somme de : a) l'énergie cinétique du mouvement moléculaire (de translation et rotatif) ; b) l'énergie intermoléculaire, c'est-à-dire l'énergie de l'attraction et de la répulsion mutuelle des particules qui constituent le système ; c) l'énergie intramoléculaire, c'est-à-dire chimique ; d) l'énergie de l'excitation électronique ; e) l'énergie intranucléaire ; f) l'énergie rayonnante et g) l'énergie de gravitation conditionnée par l'attraction des particules du système l'une vers l'autre.

Dans ce cas, la chaleur apportée au système est dépensée pour l'accroissement de l'énergie interne $\Delta U = U_2 - U_1$ et pour vaincre les résistances qui empêchent le changement d'état du système, c'est-à-dire pour la réalisation d'un travail.

Par conséquent,

$$Q - A = U_2 - U_1 \text{ ou } Q = \Delta U + A \qquad \text{(II.3)}$$

(Ici, comme partout, on suppose que Q, A et ΔU sont exprimés en unités identiques.)

Pour les cycles fermés $\Delta U = 0$, et l'équation (II.3) prend la forme de (II.2).

Après l'examen de la figure 3, la déduction de l'équation (II.3) devient plus évidente. Toutefois, il est à souligner que le diagramme correspond à la transformation réversible, tandis que l'équation (II.3) de même que (II.2) reflète les transformations aussi bien réversibles qu'irréversibles.

Bien que l'équation (II.3) ne soit valable que si l'on admet que le système ne devient pas mobile grâce à la chaleur apportée, elle peut être généralisée aux cas où cette supposition n'est plus vraie, car les différences dans l'énergie cinétique entre les états initial et final du système sont insignifiantes même avec des variations importantes de la vitesse. Par exemple, la dépense de chaleur pour obtenir une vitesse atteignant 40 m/s constitue en tout 0,19 kcal/kg seulement. Toutefois, il faut tenir compte de l'énergie cinétique du flux pour les transformations qui ont lieu dans les turbines, où les vitesses de déplacement du fluide moteur sont de l'ordre de plusieurs centaines de mètres par seconde.

Comme nous l'avons déjà dit, l'énergie du système se compose des énergies de ses parties constitutives. Il est à noter que lorsque la possibilité de l'interaction du système avec le milieu environnant n'est pas exclue, le système peut être le siège de changements énergétiques.

Contrairement à l'énergie, la chaleur et le travail ne sont pas fonctions d'état du système, car ils représentent des formes différentes de transfert de l'énergie. C'est pourquoi la chaleur et le travail peuvent être rapportés uniquement à la transformation et non à l'état du système.

La dépendance de la chaleur et du travail par rapport au caractère de la transformation se montre clairement, par exemple, dans les moteurs thermiques. En effet, si le travail était déterminé uniquement par l'état initial et l'état final du système, pour un cycle fermé quelconque, les moteurs représentant notamment des machines à action périodique, il serait nul.

Pour confirmer l'indépendance de ΔU et la dépendance de Q et A vis-à-vis du moyen de réalisation de la transformation, on peut citer un exemple aussi simple que celui-ci : lors d'une détente isothermique du gaz parfait aussi bien réversible qu'irréversible $\Delta U = 0$, mais pour le premier cas $A = Q = RT \ln (V_2/V_1)$, et pour le second (en cas de détente dans le vide) $A = Q = 0$.

Par conséquent, il ne faut pas considérer la chaleur comme une forme d'énergie (énergie thermique) et parler d'une réserve de chaleur, d'un accroissement de la chaleur du corps, etc.

Des pareilles expressions, que l'on rencontre assez souvent dans les milieux scientifiques et que l'auteur de cet ouvrage n'a pas su éviter, ont été héritées de la théorie de la chaleur qui explique les phénomènes thermiques par la présence d'un corps thermique particulier. On supposait que la quantité de corps thermique ne varie pas, qu'il y a seulement redistribution entre les corps engagés dans un échange de chaleur.

La calorimétrie, qui a pris naissance dans la deuxième moitié du XVIIIe siècle et a permis, semblait-il, de mesurer la chaleur, a grandement favorisé la confirmation de la théorie du corps thermique. C'est notamment à cette époque que les termes de « capacité calorifique » et de « chaleur latente » (c'est-à-dire chaleur de la transformation isotherme) ont fait leur apparition. Actuellement, le terme de « chaleur latente de vaporisation » est remplacé par « chaleur de vaporisation », tandis que le terme de « capacité calorifique » existe toujours malgré sa contradiction intérieure.

La découverte de la nature réelle de la chaleur est due à M. Lomonossov (1745) qui a su tracer les voies de la science contemporaine pour tout un siècle. Dans son œuvre « Discours sur la dureté et la fluidité des corps » (1760), il écrivait notamment, en dressant le bilan de ses recherches précédentes : « Je suis arrivé à prouver avant tout (dans les raisonnements relatifs aux causes de la chaleur et du froid) que le feu élémentaire d'Aristote ou bien, selon le nouveau style scientifique, la matière thermogène particulière ... n'est qu'une pure invention ; il est confirmé que le feu et la chaleur sont un mouvement rotatif des particules, et surtout de la matière même constituant les corps ... » *. La conception de M. Lomonossov de la chaleur comme forme du mouvement des particules avec les notions atomistiques qu'il a développées lui a donné la possibilité d'aboutir à la théorie cinétique et d'éclaircir la nature de l'état gazeux.

Le grand mérite de M. Lomonossov consiste non seulement en ce que ses idées constituèrent la première théorie de la chaleur, mais aussi dans le fait qu'il niait en général l'existence des corps spécifiques et arriva enfin à l'idée de l'unité des « forces de la nature » (tandis que Lavoisier n'a fait figurer la lumière et la chaleur dans la liste des éléments que 17 ans plus tard).

L'interprétation de la chaleur et du travail comme formes de transfert de l'énergie se trouve en plein accord avec l'équation (II.3). En la mettant sous la forme

$$\Delta U = Q + (-A)$$

on arrive à conclure que le changement d'énergie du système se fait aux dépens du transfert de l'énergie du milieu extérieur et ne peut être réalisé que sous deux formes, chaleur et travail. De cette manière, l'analogie entre la chaleur et le travail, résultant du premier principe de la thermodynamique, consiste dans le fait que la chaleur et le travail sont des formes de transfert de l'énergie.

Cependant cette analogie ne va pas plus loin. Le travail est une forme *macrophysique*, c'est-à-dire une forme réglementée, de transfert de l'énergie à partir du système accomplissant le travail au système sur lequel il est accompli ; quant à la chaleur, c'est une forme *microphysique*, c'est-à-dire une forme non réglementée, d'échange de l'énergie entre les systèmes en résultat du mouvement chaotique (ther-

* Menchoutkine B. *Lomonossov sur la physique et la chimie.* Moscou-Léningrad, Editions de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., 1936 (en russe).

mique) des particules. Le travail peut être fait pour compenser des réserves d'énergie quelconque (électrique, magnétique, etc.); sans être transformée en travail la chaleur ne peut rétablir que la réserve d'énergie interne.

C'est pourquoi la dimension d'énergie attribuée à la chaleur et au travail n'implique pas leur identité avec l'énergie tout comme, par exemple, la même dimension de l'entropie et de la capacité calorifique (cf. pages 31, 32) ne témoigne pas de leur identité.

La différence qui existe dans la nature même de la chaleur et du travail, étant sans importance lors de l'analyse du premier principe, devient fondamentale pour l'argumentation du deuxième principe de la thermodynamique.

Pour un changement infinitésimal d'état, l'équation (II.3) aura la forme:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + P\,dV + \delta A' \qquad \text{(II.4)}$$

où δA est la somme de tous les travaux élémentaires, c'est-à-dire dans le cas général du travail $P\,dV$ effectué pour surmonter la pression extérieure et du travail $\delta A'$ réalisé contre les forces électriques, magnétiques et autres (du travail dit *utile* *).

Une telle forme d'écriture souligne le fait que si *un changement infinitésimal d'énergie est une différentielle totale*, δQ et δA ne représentent que des quantités évanescentes de Q et A. Ce ne sont pas les dérivées d'une fonction quelconque, car entre la chaleur et le travail, d'une part, et les paramètres thermodynamiques d'état du système, d'autre part, il n'existe pas de dépendance fonctionnelle. C'est pourquoi, si $U = \varphi\,(V, T)$, l'écriture $Q = \varphi\,(V, T)$, par exemple, n'a pas de sens dans le cas général.

Bien qu'il n'existe pas de Q en fonction de V et T, la quantité $(\delta Q/\partial T)_V$, par exemple, a un sens, car dans ce cas le caractère du changement est défini. Il en est de même de l'expression $A_P = \varphi\,(V)$: si la voie est déterminée, le travail n'est fonction que de l'état initial et de l'état final du système (dans ce cas des quantités V_1 et V_2). Mais à la suite d'une restriction ($V = \text{const}$ ou $P = \text{const}$), les quantités δQ_V et respectivement δA_P ne seront pas des différentielles totales, mais elles auront seulement les propriétés de ces dernières.

Si seule une pression extérieure constante agit sur le système et s'il n'y a pas d'autres forces ou bien si l'on peut négliger leur influence, alors (II.4) prendra la forme:

$$\delta Q = dU + P\,dV \qquad \text{(II.5)}$$

Dans cette équation, on peut considérer P comme la pression dans le système seulement pour une transformation réversible. Pour une

* Il convient de noter le caractère conventionnel de cet adjectif, car il est des transformations auxquelles il ne peut s'appliquer au sens propre.

transformation irréversible $P_{ext} \neq P_{syst}$, en vertu de quoi à la détente $\delta A < P_{syst}\, dV$, tandis qu'à la compression $\delta A > P_{syst} dV$.

Pour une transformation isobare finie, l'équation (II.5) prend la forme de

$$Q_P = \Delta U_P + P\,(V_2 - V_1) \qquad \text{(II.6)}$$

Ainsi, sauf mention spéciale, les équations (II.3) et (II.4) ne seront appliquées que sous forme de (II.5) ou (II.6), car la majorité écrasante des transformations chimiques se font à une pression extérieure constante en l'absence d'autres influences quelconques sur le système.

Les équations (II.2) et (II.3) sont valables pour un système quelconque et peuvent être utilisées pour l'analyse de toute transformation physique ou chimique, ainsi que pour tout état d'agrégation du corps.

Exemple. En utilisant les équations (II.5) et $U = \varphi\,(V, T)$, montrer que δQ n'est pas une différentielle totale.

Solution. En combinant (II.5) et

$$dU = (\partial U/\partial T)_V\, dT + (\partial U/\partial V)_T\, dV$$

nous obtenons

$$\delta Q = (\partial U/\partial T)_V\, dT + [(\partial U/\partial V)_T + P]\, dV$$

Si δQ était une différentielle totale, on aurait, conformémen à (I.5), l'égalité

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

ce qui est généralement absurde.

§ 2. ENTHALPIE

Pour une transformation *adiabatique* ($\delta Q = 0$), l'équation (II.5) prend la forme de $-dU = P\, dV$ ou $\int_1^2 P\, dV = U_1 - U_2$, c'est-à-dire que le travail se fait aux dépens de l'énergie du système.

Toutefois, on ne peut pas considérer comme adiabatique toute transformation définie par la condition $Q = 0$; cette condition est nécessaire mais n'est pas suffisante. La transformation ne peut être accompagnée d'un échange thermique et ne peut être caractérisée par l'égalité $Q = 0$ que dans le cas où la chaleur reçue et la chaleur cédée aux divers stades de la transformation se compensent mutuellement l'une l'autre.

L'égalité $Q = \text{const}$, qui est une conséquence mathématique de l'égalité $\delta Q = 0$, ne détermine certainement pas le caractère adiabatique de la transformation, car Q n'est pas une fonction d'état et δQ n'est pas une différentielle totale. Le corps ne peut contenir une « réserve de chaleur ».

Pour une transformation *isochore* ($dV = 0$) l'équation (II.5) devient

$$\delta Q_V = dU_V \qquad \text{(II.7)}$$

ou pour un changement fini

$$Q_V = \Delta U_V \tag{II.8}$$

Dans le cas d'une transformation *isobare* ($dP = 0$) l'équation (II.5) peut être écrite sous la forme

$$\delta Q_P = d\,(U + PV) \tag{II.9}$$

c'est-à-dire que δQ_P est la différentielle de la fonction d'état du système H

$$H \equiv U + PV \tag{II.10}$$

qui par définition est égale à la valeur de l'énergie interne U, ajoutée au produit du volume par la pression.

La fonction H s'appelle *enthalpie* (du grec θαλπος « chauffer »); ce terme a été introduit par Kamerlingh Onnes (1909) *. Puisque le produit de P par V est égal à l'énergie potentielle, H peut être dit « énergie du système en détente ».

Pour une transformation finie

$$\Delta H = \Delta U + \Delta\,(PV) \tag{II.11}$$

En différentiant l'équation (II.10) et en la résolvant avec (II.5), nous trouvons

$$\delta Q = dH - V\,dP \tag{II.12}$$

et pour un changement fini

$$Q = \Delta H - \int_1^2 V\,dP \tag{II.13}$$

Sous P = const l'équation (II.12) prendra la forme:

$$\delta Q_P = dH_P \tag{II.14}$$

ou pour le changement fini du système

$$Q_P = \Delta H_P \tag{II.15}$$

Puisque Q dépend de la voie d'évolution de la transformation contrairement à ΔU et ΔH, les indices dans le premier membre des équations (II.6-9, 14, 15) ont un sens de X = const, et dans le second membre de $X_1 = X_2$.

Il résulte de l'équation (II.15) que l'enthalpie est particulièrement importante au cours des transformations isobariques. Néanmoins, il est évident que dans toute transformation

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

* On ne recommande pas de faire usage du terme-synonyme « contenance de la chaleur », car il ne correspond pas à la notion exacte de la nature de la chaleur (on ne saurait parler de contenance de la chaleur dans un corps!).

Les équations (II.12) et (II.13), de même que (II.5) et (II.6), servent de formulation mathématique du premier principe. Ces dernières équations sont plus commodes quand les variables indépendantes sont V et T, et les premières, quand les variables indépendantes sont P et T. (La température figure dans toutes les équations mentionnées sous une forme implicite.)

En conformité avec (II.10), le chauffage aboutit à l'augmentation de H (cf. également page 58). La variation dans le même sens de l'accroissement de H avec T pour deux corps semblables M et N donne la possibilité d'utiliser, dans les limites de l'invariabilité de leur état d'agrégation, la relation linéaire approximative

$$(H_T - H_{T_1})_N \approx A\,(H_T - H_{T_1})_M + B \qquad \text{(II.16)}$$

où à des températures égales sont comparées leurs enthalpies H_T relevées à partir de l'enthalpie à la température de base T_1 (en particulier, $T_1 = 298{,}15$ K; fig. 4). L'inclinaison des droites [A dans (II.16)] varie régulièrement avec la modification du numéro d'ordre de l'élément, ce qui permet d'évaluer la variation d'enthalpie de RaO en fonction de la température sans disposer de données expérimentales quelconques.

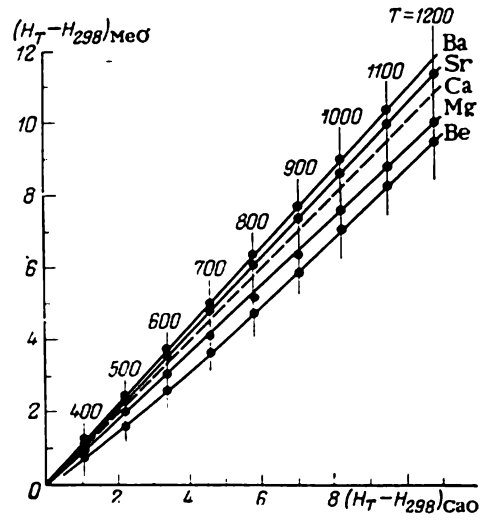


Fig. 4. Interdépendance entre les enthalpies de CaO et les oxydes des autres éléments du sous-groupe IIA.

Les points pour BeO tombent sur la droite recourbée, une certaine perte des propriétés des composés de l'élément de la 2e période se fait sentir.

On peut également recourir à la relation

$$\left(\frac{H_T - H_{T_1}}{T}\right)_N \approx A \left(\frac{H_T - H_{T_1}}{T}\right)_M + B \qquad \text{(II.17)}$$

identique à la précédente, ainsi qu'à la relation (fig. 5)

$$(H_T - H_{T_1})_{II} \approx A\,(H_T - H_{T_1})_I + B \qquad \text{(II.18)}$$

(souvent $T_1 = 0$ ou 298,15 K).

Ces relations représentent des cas particuliers de la quatrième [(II.16) et (II.17)] et de la première [(II.18)] méthode du calcul comparatif [B31] respectivement.

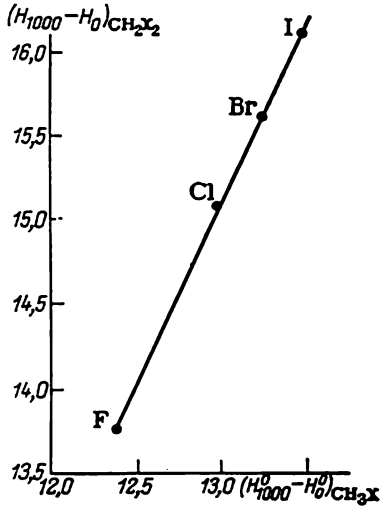


Fig. 5. Relation entre les enthalpies de $CH_3X(g)$ et $CH_2X_2(g)$ (X est F Cl Br, I).

CHAPITRE III

EFFETS THERMIQUES ET CAPACITÉS CALORIFIQUES

§ 1. LOI DE HESS

Si une transformation se produit d'une façon thermodynamiquement irréversible à volume ou à pression constants et si les produits obtenus ont une même température que les substances d'origine, la chaleur dégagée ou absorbée lors de cette transformation est appelée *effet thermique*.

Le terme « effet thermique » n'est pas le synonyme du terme « chaleur de la transformation ». En conformité avec l'équation (II.3), la chaleur de la transformation dépend du mode de son évolution, tandis que l'effet thermique n'en dépend pas conformément aux équations (II.8) et (II.15). Toutefois, dans bien des cas (et cet ouvrage n'en est qu'un exemple) pour être bref, on se sert du terme « chaleur de la transformation ».

L'indépendance de l'effet thermique de la transformation par rapport à la voie d'évolution a été expérimentalement établie en 1836 par l'académicien russe G. Hess. Pour une formulation mathématique de la *loi de Hess*, dite parfois *loi de constance des sommes de chaleur*, voir les équations (II.8) et (II.15) à condition que $T_1 = T_2$ (en vertu de quoi les effets thermiques des réactions chimiques pourraient être appelés « latents »).

La *loi de Hesse* stipule que l'*effet thermique d'une transformation est indépendant des stades intermédiaires, il ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système*. Il va sans dire que 1) pour un travail accompli par le système on prend le travail contre les forces de la pression extérieure ; 2) la pression ou le volume restent constants au cours de toute la transformation (du point de vue calorimétrique, ceci répond à leur réalisation dans un récipient ouvert ou dans une bombe fermée) ; 3) la transformation est thermodynamiquement irréversible. La deuxième restriction est due au fait que si la variation des pressions (volumes) intermédiaires n'influe pas sur les valeurs de ΔH (ΔU), la grandeur Q subit des changements.

Etant donné qu'on rencontre le plus souvent des transformations isobares en chimie et en technologie chimique, on se servira désormais (sauf mention spéciale) uniquement des effets thermiques isobares, c'est-à-dire de ΔH.

Le lien des effets thermiques isobare et isochore est exprimé par l'équation

$$Q_P - Q_V = \Delta U_P + P\Delta V - \Delta U_V$$

déduite par combinaison des équations (II.8), (II.10) et (II.15). Pour de petites pressions $\Delta U_P \approx \Delta U_V$ (pour des gaz parfaits $\Delta U_P = \Delta U_V$), c'est pourquoi

$$Q_P - Q_V = P\Delta V \qquad \text{(III.1)}$$

La relation entre Q_P et Q_V dépend du signe de $P\Delta V$. Il peut donc sembler que Q_P est toujours supérieur à Q_V, mais ceci n'est vrai que dans les cas où le déroulement d'une transformation est lié à l'augmentation du volume du système. Une chaleur supplémentaire est donc dépensée pour accomplir un travail extérieur (la valeur de Q_P devient donc algébriquement supérieure à la valeur de Q_V).

De (III.1) il s'ensuit que l'on peut négliger la différence entre Q_V et Q_P, sauf les cas où les gaz prennent part à la réaction. Pour un grand nombre de transformations, en particulier pour toutes les réactions entre les corps liquides et solides, A ne constitue que des fractions de pour-cent par rapport à ΔU et la loi de Hess peut parfois être appliquée sans restriction $P = \text{const}$ ou $V = \text{const}$.

Les conclusions suivantes découlent de la loi de Hess.

1. La chaleur de formation d'un composé à partir des corps de départ ne dépend pas du moyen mis en jeu pour former ce composé.

2. La chaleur de décomposition de ce composé en ces mêmes corps de départ est de valeur égale et de signe opposé à la chaleur de formation du composé à partir de ces mêmes corps.

3. Si des transformations différentes de deux systèmes différents donnent naissance aux mêmes produits, la différence entre les valeurs des effets thermiques de ces transformations est égale à la chaleur de passage du premier système au deuxième. Si, au contraire, il s'effectue un passage à partir d'états initiaux identiques à des états finaux différents, la différence entre les valeurs des effets thermiques des transformations est égale à la chaleur de transformation de certains produits finis en d'autres. Il en résulte encore deux conséquences importantes qui trouvent une large application.

4. *L'effet thermique de la réaction est égal à la somme algébrique des chaleurs de formation des réactifs à partir des corps simples* *, c'est-à-dire à la somme des chaleurs de formation des produits de la réaction avec déduction de la somme des chaleurs de formation des corps de

* Au lieu du terme « chaleur de formation », désignant l'effet thermique isobare de la réaction chimique de formation du corps donné à partir des corps simples respectifs, on utilise souvent le terme « enthalpie de formation » qui est l'abréviation conventionnelle de l'expression « variation d'enthalpie lors de la réaction de formation ».

départ :

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{form})_{prod} - \sum (\Delta H_{form})_{dép}$$

5. *L'effet thermique de la réaction est égal à la somme algébrique des chaleurs de combustion des réactifs jusqu'aux produits identiques*, c'est-à-dire à la somme des chaleurs de combustion des corps de départ moins la somme des chaleurs de combustion des produits de la réaction :

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{comb})_{dép} - \sum (\Delta H)_{comb})_{prod}$$

Ces deux conséquences sont illustrées par la figure 6. Dans tous les cas on tient compte des coefficients stœchiométriques et l'on entend

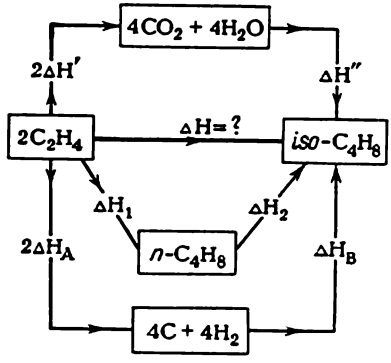


Fig. 6. Exemples d'application de la loi de Hess:
($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 2\Delta H_A + \Delta H_B = (\Delta H_{form})_{iso\text{-}C_4H_8} - 2(\Delta H_{form})_{C_2H_4} = 2\Delta H' + \Delta H'' = 2(\Delta H_{comb})_{C_2H_4} - (\Delta H_{comb})_{iso\text{-}C_4H_8}$
(l'addition et l'enlèvement de l'oxygène sont omis).

par cela que tous les effets thermiques se rapportent aux états d'agrégation identiques des corps simples.

Les conséquences de la loi de Hess permettent de résoudre toute une série de problèmes qui ont un grand intérêt pratique. Indiquons deux problèmes suivants :

1. Calcul des effets thermiques des réactions, qui ne peuvent être soumis à une mesure directe, par exemple de l'effet thermique de la synthèse des hydrocarbures à partir des corps simples ou de la réaction

$$C + {}^1/_2O_2 = CO$$

$$[\Delta H = (\Delta H_{comb})_C - (\Delta H_{comb})_{CO}]$$

2. Calcul des effets thermiques des réactions dont la réalisation dans le calorimètre se heurte à certaines difficultés. Pour une grande partie des transformations, on ne peut obtenir, vu la lenteur de leur évolution, de résultats assez sûrs, car la chaleur sera diffusée à tel ou tel degré (passage du corps d'une modification à une autre).

Le calcul des chaleurs de réaction des composés organiques, dont la mesure directe est dans la plupart des cas soit difficile, soit impossible, est particulièrement important. Dans ces cas, le calcul s'effec-

tue généralement d'après les valeurs de ΔH_{comb}. Néanmoins, en raison de l'incommensurabilité de la chaleur de réaction et de la chaleur de combustion des réactifs, les résultats du calcul ne sont pas toujours satisfaisants. Même des erreurs de calcul de ΔH_{comb} de l'ordre des dixièmes de pour-cent peuvent entraîner une grande erreur dans la chaleur de réaction. Les transformations d'isomérisation peuvent servir d'exemple de pareilles réactions. Ainsi, pour la transformation du *n*-heptane en 3-éthylpentane $\Delta H \approx 0{,}1\ \%\ \Delta H_{comb}$. Si l'on admet que l'erreur des données expérimentales ne dépasse pas 0,02-0,03 % (on ne dispose actuellement d'une aussi grande précision lorsqu'on mesure la chaleur de combustion que pour un très petit nombre de corps), l'erreur de détermination de ΔH atteint 20 à 30 %. Dans ces cas, il est raisonnable de recourir à la mesure directe des effets thermiques, car, étant donné leurs valeurs relativement petites (si l'on arrive à obtenir la même précision relative que pour le cas de la détermination de ΔH_{comb}), on pourra obtenir une erreur absolue bien moins grande. Par exemple, on est parvenu à définir avec une grande précision les chaleurs d'isomérisation et d'hydrogénation de certains hydrocarbures.

L'application de la loi de Hess se fonde sur le fait qu'avec les équations thermochimiques, c'est-à-dire avec les équations des réactions pour lesquelles sont mentionnées les valeurs numériques des effets thermiques, on peut opérer de la même façon qu'avec les équations algébriques.

Les calculs sont souvent faits au moyen des procédés suivants. Définir les opérations algébriques qu'il faut effectuer pour obtenir l'équation cherchée à partir des équations citées pour la résolution du problème ; en effectuant ensuite des opérations algébriques analogues avec les effets thermiques correspondant aux réactions considérées, on obtient la valeur cherchée. Dans les cas où l'on fait appel à de nombreuses réactions auxiliaires pour évaluer l'effet thermique un tel mode de calcul peut entraîner des difficultés. C'est pourquoi il ne faut pas choisir les opérations avec les équations d'une manière mécanique, mais on doit réaliser la transformation mentalement en envisageant toutes les réactions qui sont données pour la résolution du problème, notamment : transformer les corps de départ, moyennant quelques-unes des réactions auxiliaires, en produits intermédiaires que l'on transformera ensuite en produits finis à l'aide des réactions non utilisées. Il est vrai que dans le cas considéré, la question relative à la possibilité de réaliser les réactions intermédiaires ne joue aucun rôle. Pour le calcul il faut se servir également du cycle de Hess *.

---

* Voir, par exemple, le livre de M. Karapétiantz *Initiation à la théorie des phénomènes chimiques*, Editions Mir, Moscou, 1978 (traduit du russe).

Exemple 1. Calculer l'effet thermique de la réaction

$$NH_3 + {}^5/_4O_2 = NO + {}^3/_2H_2O\ (g)$$

d'après les données suivantes:

$$1)\ H_2O\,(g) = H_2O\,(l),\ \Delta H_1 = -10519$$
$$2)\ {}^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3,\ \Delta H_2 = -11040$$
$$3)\ H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O\,(l),\ \Delta H_3 = -68315$$
$$4)\ NO = {}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2,\ \Delta H_4 = -21570$$

Solution. On se représente mentalement la réaction d'oxydation directe de l'ammoniac de la manière suivante. L'ammoniac se décompose en azote et hydrogène, ensuite l'azote forme avec une partie de l'hydrogène l'oxyde azotique, tandis que l'hydrogène en combinaison avec l'oxygène restant se transforme en eau qui se vaporise. Puisque ces réactions sont en somme équivalentes à la réaction principale, en égalisant encore leurs effets thermiques, nous obtenons

$$\Delta H = -\Delta H_2 - \Delta H_4 + {}^3/_2\Delta H_3 - {}^3/_2\Delta H_1 = -54084$$

§ 2. EFFETS THERMIQUES STANDARDS

Pour réaliser les calculs thermochimiques, il faut que tous les effets thermiques soient rapportés aux mêmes conditions. Autrement, leurs valeurs ne seront pas comparables et l'addition algébrique deviendra impossible. Cette circonstance est due au fait que les effets thermiques dépendent de la température et, dans une mesure insignifiante, de la pression *.

Habituellement, on utilise les valeurs des effets thermiques à $P = 1$ et à $t = 25$ °C et en outre on suppose que les gaz possèdent les propriétés caractéristiques pour $P \to 0$. Ces valeurs des effets thermiques sont dites valeurs *standard* ** et elles sont désignées par ΔH°_{298}.

L'on est obligé d'introduire une condition supplémentaire, car il faut tenir compte de l'inégalité des propriétés des différents gaz à $P = 1$ et à $t = 25$ °C; de fait, strictement parlant, ils ne jouissent pas dans ces conditions des propriétés des gaz parfaits et sont plus ou moins éloignés de l'état parfait.

Une représentation de l'état parfait des gaz, correspondant à l'effet thermique standard, est donnée à la figure 7. Si $t = 25$, le point A correspond à l'état réel du gaz donné à $P = 1$ et le point O à l'état hypothétique indiqué. Cet état peut être obtenu en résultat de la détente isothermique jusqu'à la pression infinitésimale P^*, suivie de la compression isothermique d'après l'isotherme du gaz parfait jus-

* Pour les réactions dans la solution ils dépendent aussi de la concentration (voir ch. VIII).

** Dans la suite, on utilisera souvent les différentes valeurs standards avec l'indice « ° ». Pour abréger la notation $\Delta H^\circ_{T=298,15}$ est remplacée par la notation ΔH°_{298}.

qu'à $P = 1$. Si les points A et O sont proches l'un de l'autre, on pourra considérer que les propriétés du gaz dans les conditions standard coïncident avec celles du gaz parfait ; si l'écart de l'état du gaz par rapport à l'état parfait est considérable, il devient nécessaire d'apporter une correction. Généralement, la correction est très petite,

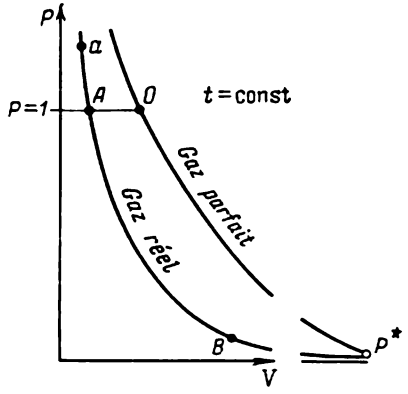


Fig. 7. Isothermes des gaz réel et parfait.
Relatives à la notion de l'effet thermique standard.

mais si le corps se trouve sous forme de vapeur et si la pression de la vapeur saturée à $t = 25$ diffère sensiblement de $P = 1$ (à titre d'exemple, on peut citer la vapeur d'eau, point B), la correction devient importante et il faudra en tenir compte pour les calculs précis.

Il est à souligner que l'enthalpie du gaz, excepté un certain domaine des états, change peu avec la variation de la pression et dans ces cas la correction est insignifiante.

On a choisi la température de 25 °C en qualité de température standard parce qu'un grand nombre de caractéristiques fondamentales des transformations sont déterminées à cette température. En outre, c'est à cette température que l'on fait des mesures calorimétriques. Auparavant certains aide-mémoire donnaient les effets thermiques à $P = 1$ et à $t = 18$, mais la différence de sept degrés n'influe pratiquement pas sur l'effet thermique.

— Les chaleurs standard de formation se rapportent aux états des corps ou éléments simples, qui sont *stables* dans les conditions standard (graphite, soufre rhombique, étain blanc, brome liquide, iode cristallin, etc.). Les chaleurs standard de formation des ions dans la solution sont rapportées à la concentration g-ionique égale à l'unité ; on suppose de plus que la solution a les propriétés d'une solution infiniment diluée ; par convention la chaleur de formation de l'ion hydrogène est prise nulle. Ce caractère conventionnel disparaît lorsqu'on additionne les chaleurs de formation ; ainsi la somme $(\Delta H^\circ_{298})_{K^+}$ (s) + $(\Delta H^\circ_{298})_{NO_3^-}$ (s) est égale à la chaleur réelle de formation de ces ions dans la solution aqueuse, c'est-à-dire à la chaleur

Tableau 1

Effets thermiques standard de formation (en kcal/mole) de certains corps *

Corps	ΔH°_{298}	Corps	ΔH°_{298}	Corps	ΔH°_{298}	Corps	ΔH°_{298}
			Corps inorganiques				
AgCl (c)	−30,73	FeO (c)	−63,3	H_2O (g)	−57,796	NaCl (c)	−98,26
$AlCl_3$ (c)	−168,3	Fe_2O_3 (hématite)	−196,5	H_2O (l)	−68,315	PbO_2 (c)	−66,10
C (diamant)	−0,437	Fe_3O_4 (magnétite)	−267,0	H_2S (g)	−5,0	$PbSO_4$ (c)	−220,04
CO (g)	−26,416	FeS, α (c)	−24,0	H_2SO_4 (l)	−194,6	S (monocl.)	0,071
CO_2 (g)	−94,052	FeS_2 (c)	−39,0	Mg^{2+} (s)	−110,41	S_2 (g)	30,477
$CaCO_3$ (calcite)	−288,45	HCl (g)	−22,06	$MgCl_2$ (c)	−153,35	SO_2 (g)	−70,96
CaO (c)	−151,79	HCl (s)	−39,94	NH_3 (g)	−11,04	SO_3 (g)	−94,61
Cl^- (s)	−39,94	HNO_3 (l)	−41,62	NO (g)	21,570	XeF_4 (monocl.)	−60
			Composés organiques				
CH_4 (g)	−17,88	C_3H_6 (g)	4,88	C_6H_6 (l)	11,72	C_6H_5COOH (c)	92,05
C_2H_2 (g)	54,02	C_3H_8 (g)	−24,82	CH_3OH (l)	−57,23	$CO(NH_2)_2$ (c)	−79,53
C_2H_4 (g)	12,54	C_4H_{10} (g)	−29,810	C_2H_5OH (l)	−66,19	$C_6H_5NH_2$ (l)	7,43
C_2H_6 (g)	−20,25	*iso*-C_4H_{10} (g)	−30,15	C_6H_5OH (c)	−39,44	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (c)	−531,1

* Voir également l'*Appendice 1*.

Chaleur standard de combustion (en kcal/mole) de certains corps organiques*

Corps	ΔH°_{298} comb
Hydrocarbures	
CH_4 (g)	—212,80
C_2H_2 (g)	—310,44
C_2H_4 (g)	—337,27
C_2H_6 (g)	—372,80
C_3H_6 (g)	—491,98
C_3H_8 (g)	—530,60
C_4H_{10} (g)	—687,55
iso-C_4H_{10} (g)	—685,63
C_5H_{12} (g)	—845,15
n-C_nH_{2n+2} (g) } n=6 à 20	—57,909—157,44 n
n-C_nH_{2n+2} (l) } n=6 à 20	—57,430—156,25 n
C_6H_6 (l)	—780,98
cyclo-C_6H_{12} (l)	—936,86
$C_6H_5CH_3$ (l)	—934,39
p-$C_6H_4(CH_3)_2$ (l)	—1088,15
$C_{10}H_8$ (c), naphtalène	—1232,44
$C_{14}H_{10}$ (c) phénanthrène	—1686,06
Acides	
HCOOH (l)	—60,67
CH_3COOH (l)	—209,03
$(COOH)_2$ (c)	—60,12
C_6H_5COOH (c)	—770,26
$C_{17}H_{35}COOH$ (c)	—2696,0
Dérivés halogénés	
CCl_4 (l)	—62,3
$CHCl_3$ (l)	—102,31
CH_3Cl (g)	—181,63
C_6H_5Cl (l)	—743,38
Alcools	
CH_3OH (l)	—173,45
C_2H_5OH (l)	—326,86
$(CH_2OH)_2$ (l)	—284,32
$C_3H_8O_3$ (l), glycérine	—395,62
C_6H_5OH (c)	—279,82
Aldéhydes, cétones, esters	
CH_2O (g)	—134,67
CH_3COH	—278,83
CH_3COCH_3	—427,8
CH_3COOCH_3 (l)	—381,60
$CH_3COOC_2H_5$ (l)	—534,98
$C_2H_5OC_2H_5$ (l)	—650,98
Composés sulfurés	
COS (g)	—154,76
CS_2 (l)	—304,64
Composés azotés	
C_2N_2	—261,94
$CO(NH_2)_2$ (c)	—151,05
$C_6H_5NO_2$ (l)	—738,90
$C_6H_5NH_2$ (l)	—810,84
Autres	
$C_6H_{12}O_6$ (c), glucose	—669,80
$C_{10}H_{16}O$ (c), camphre	—1408,94
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (c), saccharose	—1348,99

* Produits finis : CO_2 (g), H_2O (l), N_2 (g), HCl (s), SO_3 (g).

de formation du composé dans la solution lors de sa dissociation totale.

— La chaleur de combustion standard, sauf mention spéciale, correspond à la combustion de C jusqu'à CO_2, de H_2 jusqu'à H_2O (l). En ce qui concerne les autres corps, on mentionne pour chaque cas particulier les produits de leur oxydation.

Les valeurs de $(\Delta H^\circ_{298})_{form}$ sont actuellement connues pour près de 8000 objets (composés chimiques, atomes libres, radicaux, ions), dont près de 2000 sont des corps organiques. En ce qui concerne les données sur $(\Delta H^\circ_{298})_{comb}$, elles sont beaucoup moins nombreuses. Dans les *Tableaux 1* et *2* et l'*Appendice 1* on donne les valeurs des chaleurs standard de formation et de combustion de certains corps. On peut trouver dans les aide-mémoire (voir page 584) un bulletin plus complet des différentes grandeurs thermochimiques.

Il est à souligner que pour la composition de tableaux précis, il faut faire concorder les valeurs liées entre elles par la loi de Hess. L'amélioration de la précision des effets thermiques isolés sans contrôle des autres peut même empirer les résultats.

Exemple 2. Déduire la formule pour le calcul approché du pouvoir calorifique supérieur du combustible de la composition suivante (en pourcentages en poids) : C % de carbone, H % d'hydrogène, S % de soufre, O % d'oxygène.

Solution. Supposons que chacune des parties constitutives combustibles soit sous sa forme élémentaire ; le pouvoir calorifique du combustible se constitue donc par les effets thermiques de combustion de chacun de ces éléments pris en quantités égales à leur teneur dans le combustible. Considérons que le carbone du combustible se trouve sous forme de graphite (ceci donne lieu à un résultat minimisé). Si alors on tient compte de ce qu'une partie de l'hydrogène est liée dans l'eau et que pour le calcul du pouvoir calorifique supérieur il faut prendre en considération l'effet thermique de condensation de l'eau, la valeur cherchée sera exprimée, conformément aux données du *Tableau 1*, par la formule

$$-Q = 78{,}3\mathrm{C} + 341{,}59\left(\mathrm{H} - \frac{\mathrm{O}}{8}\right) + 22{,}16\mathrm{S}\ \text{kcal/kg}$$

Exemple 3. Trouver la chaleur de formation de $MgCl_2$ (c) si sa chaleur de dissolution dans une quantité d'eau infiniment grande est égale à —36,8 kcal/mole et si les chaleurs de formation des ions Mg^{2+}(s) et Cl^-(s) sont respectivement égales à —110,41 et —39,94 kcal/ion-g.

Solution. Conformément à la loi de Hess $\Delta H = 36{,}8 + (-110{,}41) + 2\,(-39{,}94) \approx -153$ kcal/mole.

§ 3. QUELQUES MÉTHODES DE CALCUL DES EFFETS THERMIQUES

Les chaleurs de formation et de combustion permettent d'évaluer directement les effets thermiques de certaines réactions relativement peu nombreuses, car on dispose de trop peu de données calorimétriques. C'est pourquoi les différentes méthodes de calcul des chaleurs standard de formation et de combustion présentent un grand intérêt.

1. Chaleurs de formation

La synthèse du composé constitué par des corps simples peut être assimilée à leur conversion successive en gaz monoatomiques et à la formation de leurs composés. La première étape est liée à la dépense de l'énergie pour la rupture des liaisons, la deuxième au dégagement de l'énergie de formation des nouvelles liaisons. C'est pourquoi la chaleur de formation du corps gazeux est conformément à la loi de Hess *

$$\Delta H_{\text{form}} = [\sum (n_i E_i)_{\text{dép}} + \sum s_i (\Delta H_{\text{subl}})_i] - (\sum m_i E_i)_{\text{prod}} \quad \text{(III.2)}$$

où n_i et m_i sont le nombre de liaisons du type donné dans les corps de départ et dans le composé, E_i l'énergie de la i-ème liaison, s_i le nombre des différents atomes des éléments cristallins, $(\Delta H_{\text{subl}})_i$ les chaleurs de sublimation (atomisation) qui leur correspondent.

Les valeurs des énergies de rupture de certaines liaisons sont présentées dans le *Tableau 3*. Ces valeurs ont été évaluées à partir des chaleurs de formation et de combustion des composés, ainsi qu'à partir des données spectroscopiques; leur erreur est de $\sim$ 1-2 kcal. L'effet thermique des 2-3 premiers termes de la série homologue diffère notablement de l'additif. Il semble que la non-équivalence des liaisons identiques des homologues inférieurs et leur influence mutuelle se manifestent plus fortement que pour les termes supérieurs de la série.

Pour les structures annulaires, surtout pour les molécules complexes, un tel calcul n'aboutit pas à des résultats satisfaisants. La méthode examinée est une méthode approchée, car outre le caractère incertain de la valeur de la chaleur de sublimation du carbone ($\sim$171 kcal/atome-g), le manque de précision des données prises pour base du calcul de E_i, il existe encore une cause fondamentale, résidant dans le fait que l'additivité est perturbée même dans les cas des composés simples **.

Pour le calcul des chaleurs de formation des composés cristallins *inorganiques*, on peut utiliser le fait que les chaleurs de formation de la combinaison d'un élément quelconque avec d'autres éléments d'une même série ou d'un même sous-groupe du tableau de D. Mendéléev, rapportées à un équivalent-gramme, sont en première approximation une fonction linéaire du logarithme du numéro d'ordre de ces élé-

---

* Bien entendu, l'additivité qui se trouve à la base de la méthode examinée n'est pas liée à la loi de Hess.

** V. Tatevski (1953) a élaboré un procédé de calcul plus exact compte tenu de la différence des énergies de liaison selon le caractère de groupement des atomes entourant directement la liaison donnée. Ainsi, dans les hydrocarbures de la série du méthane, il faut distinguer pour les liaisons C—C dix sous-types de liaisons, pour les liaisons C—H quatre sous-types (plus en détail cf. [B77, 78]).

Tableau 3

Energie de rupture de certaines liaisons chimiques E (en kcal/mole)

Liaison	Molécule	E	Liaison	Molécule	E
As—As	As_4	15,1	C—N	Amines, nitroalcanes	65,9
As—Br	$AsBr_3$	51,8			
As—Cl	$AsCl_3$	60,3	C≡N	HCN, $(CN)_2$	207,9
As—H	AsH_3	47,5	C—O	Alcools, éthers	79,6
As—I	AsI_3	33,1	C=O	RCHO, RCOR'	168,7
C—Br	Alcoylbromures	63,3		CO_2	191,0
C—C	Alcanes	79,3	C⋯O	CO	255,8
	RCHO, RCOR'	83,8	N—H	NH_3, amines	92,0
	Noyau benzénique	116,4	N—N	N_2O_4	42,5
C=C	Alcènes	140,5	N=O	Nitroalcanes	103,9
C≡C	Alcynes	196,7	N⋯O	NO	149,4
C—Cl	Alcoylchlorures	76,0	O—Cl	Cl_2O	48,9
	CCl_4, $CHCl_3$	75,8	O—F	F_2O	45,0
	$COCl_2$	74,4	O—H	H_2O	109,4
C—H	Alcanes	98,7		Alcools	104,7
	Alcènes	99,4	O—O	H_2O_2	33,3
	Alcynes, $CHCl_3$, HCN	96,3	S—Cl	S_2Cl_2	71,0
			S—H	H_2S	86,8
	Benzène	100,7	S=O	SO_2	125,9
C—I	Alcoyliodures	47,2	S—S	S_2Cl_2	69,0

ments. Cette régularité établie par A. Kapoustinski (1948) correspond à l'équation

$$\Delta H^\circ_{\text{form}}/\omega \approx a \lg z + b \qquad \text{(III.3)}$$

où ω est la valence, z le numéro d'ordre, a et b sont les constantes empiriques.

Si l'on exclut les combinaisons des éléments se trouvant au début des périodes du système périodique des éléments de Mendéléev (par exemple, Na_2O dans la série des oxydes du premier groupe), la coïncidence avec les données expérimentales est souvent suffisamment satisfaisante pour l'évaluation approximative des chaleurs de formation des composés encore non étudiés.

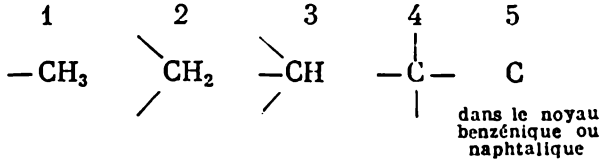
Les chaleurs de formation des composés *organiques* dans l'état gazeux idéal peuvent être évaluées par l'addition des corrections attribuées aux différents groupes compris dans la molécule du composé [C24]. Chaque corps est pris comme composé du groupe principal qui

change par la substitution aux atomes le composant des autres groupes. La deuxième colonne des tableaux de l'*Appendice 2* présente les valeurs nécessaires pour le calcul :

A) de la chaleur de formation des corps essentiels ;

B) de la correction pour la substitution à l'atome primaire H du groupe CH_3 ;

C) de la correction pour la substitution à H secondaire du groupe CH_3 (quand le nombre de substitutions pour un atome de carbone est supérieur à l'unité) [Ces corrections sont données d'après deux critères : « du nombre typifié » de l'atome de carbone où l'on a opéré la substitution (A) et du « nombre typifié » de l'atome voisin du carbone (B), le « nombre typifié » étant défini d'après le nombre d'atomes de carbone liés :



S'il y a quelques atomes de carbone voisins, on choisit la correction pour l'atome dont le « nombre typifié » est maximal.] ;

D) de la correction pour la substitution aux liaisons simples des liaisons multiples ;

E) des corrections supplémentaires ;

F) de la correction pour les groupes substituant le groupe CH_3.

Généralement ΔH°_{form} est calculé de la manière suivante. Choisir le corps se trouvant à la base du composé examiné, calculer pour lui ΔH°_{form} et ajouter les corrections, qui sont le résultat de toutes les substitutions des atomes d'hydrogène par les groupes CH_3 nécessaires pour la construction du squelette carbonique. (En même temps, on recommande de construire une chaîne droite aussi longue que possible et ensuite une chaîne latérale également de longueur maximale. Si un même composé peut être obtenu par différentes substitutions, il faudra prendre le résultat moyen.) Ensuite, on ajoute les corrections pour les substitutions supplémentaires à l'hydrogène dans les autres groupes des groupes CH_3. Puis on introduit les corrections pour les liaisons et la substitution d'autres groupes aux groupes CH_3.

La vérification de ce procédé empirique a montré que les résultats du calcul se distinguent des données expérimentales les plus exactes d'une valeur ne dépassant pas 4 kcal/mole.

Exemple 4. En s'aidant des données présentées dans l'*Appendice 2*, calculer la chaleur de formation standard : 1) du *o*-diméthylphtalate $C_6H_4(COOCH_3)_2$ et 2) du 2,2,3,3-tétraméthylbutane (à l'état gazeux).

Solution.

1. Corps principal (benzène)	19,82;	tabl. A
Substitution à H primaire du groupe CH_3	—7,87	» B
Substitution à H du groupe CH_3 dans la position ortho	—7,41	» B
Substitution au groupe CH_3 du groupe COOH	—87,0	» F
Substitution au groupe CH_3 du groupe COOH	—87,0	» F
Substitution à H de COOH du groupe CH_3	9,50	» C
Substitution à H de COOH du groupe CH_3	9,50	» C
	—150,46	kcal/mole

Le calcul d'après la chaleur de combustion donne la valeur de ~—150 kcal/mole

2. Corps principal (méthane)	—17,89;	Tabl. A	
Substitution à H primaire du groupe CH_3	—2,50	» B	
Substitution à H secondaire du groupe CH_3 (*Tableau* C)	(A)	(B)	
Groupes CH_3 dans la chaîne carbonée quaternaire	1	1	—4,75
	1	2	—4,92
Groupes latéraux CH_3 (dans le sens des auguilles d'une montre) *	2	2	—6,33
	2	3	—5,25
	3	3	—5,19
	3	4	—4,94
			—51,77 kcal/mole

Cette valeur se distingue de la valeur la plus certaine —53,99 [B72] de 2,22 kcal.

2. Chaleur de combustion

D. Konovalov a proposé en 1924 pour les corps gazeux l'équation approchée

$$(\Delta H^\circ_{298})_{\text{comb}} = -(48{,}80m + 10{,}60n + x) \text{ (en kcal/mole)} \quad \text{(III.4)}$$

où m est le nombre stœchiométrique d'atomes d'oxygène nécessaires pour la combustion totale du corps considéré, n le nombre de moles de l'eau qui se forme, x la correction constante dans les limites de la série homologue donnée et nulle pour les composés saturés.

En examinant un composé organique quelconque, par exemple l'hydrocarbure, où un certain nombre d'atomes d'hydrogène est remplacé par différents atomes et groupes d'atomes, et en considérant $(\Delta H^\circ_{298})_{\text{comb}}$ comme une fonction du nombre d'électrons passant au cours de la combustion aux atomes d'oxygène, on obtiendra la formule approchée de Kharrash (1929) pour des corps organiques liquides

$$(\Delta H^\circ_{298})_{\text{comb}} = -26{,}050\,(4\text{C} + \text{H} - p) + \sum k_i \Delta_i \text{ (en kcal/mole)} \quad \text{(III.5)}$$

où 26,050 kcal/(mole·électron) est la chaleur de la rupture des liaisons C — C et C — H et de la formation ultérieure de CO_2 et H_2O;

* En examinant les groupes latéraux dans le sens contraire des aiguilles d'une montre, on obtient des valeurs quelque peu différentes.

4C + H le nombre d'électrons mobiles pour les *n*-alcanes; p le nombre d'électrons partiellement déplacés dans la molécule du corps (par exemple, dans C_2H_6 $p = 0$, dans C_2H_5OH $p = 2$); k_i le nombre de substituants identiques; Δ_i la correction thermique correspondant au substituant considéré et tenant compte du changement de structure électronique des *n*-alcanes à la suite de la polarisation provoquée par l'introduction du substituant.

Dans l'*Appendice 3* on trouve les valeurs de Δ_i pour différents substituants et liaisons. Le signe de Δ_i est défini par le sens du déplacement des électrons lors de l'introduction du substituant; il est positif lorsque les électrons se déplacent à partir de l'atome de carbone (conformément à la diminution de l'énergie de la molécule) et négatif si ceux-ci se déplacent dans le sens opposé.

L'équation (III.5) est valable sous l'hypothèse que l'action du substituant qui vient d'être introduit dans la molécule ne dépend pas de la présence d'autres substituants dans la molécule. Par conséquent, on suppose que chacun des substituants augmente ou diminue la valeur de $(\Delta H^\circ_{298})_{comb}$ d'une certaine valeur constante, c'est-à-dire que l'induction par le substituant du déplacement des électrons dans la molécule est ignorée.

3. Calcul comparatif des effets thermiques

Pour le calcul approximé de ΔH dans différentes réactions (y compris pour le calcul de ΔH_{form} et ΔH_{comb}), on pourra se servir des

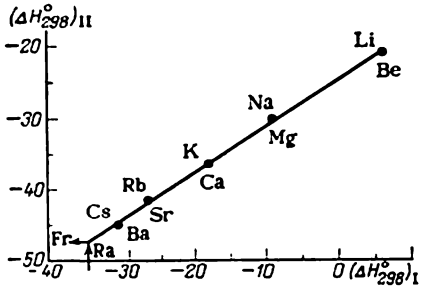


Fig. 8. Interrelation entre des chaleurs standards des réactions
I — $E^{II}(OH)_2 + CO_2 = E^{II}CO_3 + H_2O$;
II — $2E^{I}OH + CO_2 = E^{I}_2CO_3 + H_2O$.

procédés du calcul comparatif [B31], et surtout du premier d'entre eux, c'est-à-dire de la relation

$$\Delta H_{II} \approx A_1 \Delta H_I + B_1 \qquad \text{(III.6)}$$

où dans les conditions considérées sont comparées les chaleurs des transformations respectives dans deux séries (I et II) des corps (réactions) semblables. Ainsi, l'équation approchée

$$(\Delta H^\circ_{298})_{KX} \approx 1{,}692\,(\Delta H^\circ_{298})_{AgX} - 53{,}15$$

décrit l'interrelation des chaleurs standard de formation des halogénures d'argent et de potassium avec une erreur moyenne de 0,4 kcal/mole. La figure 8 illustre l'application de (III.6) sur l'exemple de deux séries de transformations chimiques semblables.

§ 4. CAPACITÉ CALORIFIQUE

1. Capacité calorifique lors des différentes transformations

La *capacité calorifique moyenne* du système homogène est définie par la relation

$$C_{T_1 \text{ à } T_2} \equiv Q/(T_2 - T_1) \qquad \text{(III.7)}$$

où Q est la quantité de chaleur reçue ou émise qui entraîne l'augmentation ou la diminution de la température du système de T_1 à T_2.

En même temps, on suppose que le chauffage (ou le refroidissement) ne provoque ni une transformation de phase, ni un changement de composition du système.

La capacité calorifique correspondant à la variation infinitésimale de la température, c'est-à-dire

$$C \equiv \delta Q/dT \qquad \text{(III.8)}$$

est dite *chaleur spécifique vraie*. $\delta Q/dT$ n'est pas une dérivée, car δQ représente une quantité infinitésimale de la chaleur.

La capacité calorifique moyenne et la chaleur spécifique vraie sont liées par l'équation

$$C_{T_1 \text{ à } T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C\,dT \qquad \text{(III.8a)}$$

Vu que la quantité de la chaleur communiquée dépend de la nature de la transformation, il faut pour déterminer la capacité calorifique des gaz mentionner les conditions dans lesquelles cette transformation a lieu. Pour les corps cristallins et, le plus souvent, pour les corps liquides l'indication du régime de chauffage (de refroidissement) n'est pas obligatoire ; pour déterminer leur capacité calorifique une seule variable, la température, est généralement nécessaire.

La valeur de la capacité calorifique varie dans les limites de $+\infty$ (transformation isothermique avec apport de chaleur) jusqu'à $-\infty$ (transformation isothermique avec évacuation de la chaleur). Pour la variation adiabatique $C = 0$.

En appliquant l'équation (III.8) aux transformations les plus importantes du point de vue pratique, on aura :

pour la transformation isochore conformément à (II.7)

$$C_V = \delta Q_V/dT = (\partial U/\partial T)_V \qquad \text{(III.9)}$$

et pour la transformation isobare conformément à (II.14)

$$C_P = \delta Q_P/dT = (\partial H/\partial T)_P \qquad \text{(III.10)}$$

De l'équation (III.10) ressort la relation

$$Q_P = \Delta H_P = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT \qquad \text{(III.10a)}$$

exprimant la dépense de la chaleur pour le chauffage isobare de 1 mole de corps de T_1 à T_2. Il convient d'attirer l'attention sur le fait que

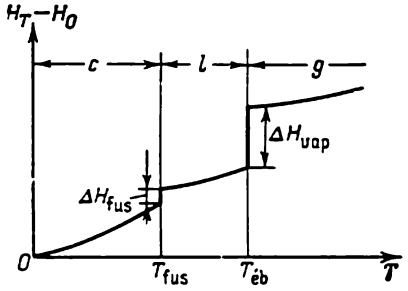


Fig. 9. Enthalpie de l'éthylène en fonction de la température.

cette valeur est désignée de la même manière que l'effet thermique, mais que bien entendu elle ne coïncide pas avec lui.

Elargissant cet intervalle de température jusqu'à 0 °K — T et tenant compte de la possibilité des transformations de phases, on aura au lieu de (III.10a) l'équation

$$Q_P = \Delta H_P = H_T - H_0 = \int_0^{T_{tr}} C^c_{P_I}\, dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_{fus}} C^c_{P_{II}}\, dT +$$

$$+ \Delta H_{fus} + \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} C^l_P\, dT + \Delta H_{vap} + \int_{T_{éb}}^{T} C^g_P\, dT \qquad \text{(III.10b)}$$

Cette écriture suppose qu'au cours du chauffage le corps passe successivement d'une modification cristalline à une autre, qu'ensuite il fond, bout, après quoi la vapeur saturante est surchauffée. Dans (III.10b) les termes impairs expriment l'augmentation de l'enthalpie aux dépens du chauffage de la phase considérée, les termes pairs, l'augmentation de l'enthalpie aux dépens de la transformation d'agrégation. La figure 9 donne un exemple concret de la relation (III.10b) (ce diagramme est construit sur la base de la figure 10). Il est évident que (III.10a) est un cas particulier de (III.10b).

L'équation (III.10b) sert de base pour la construction de différents diagrammes et tableaux thermiques pour les corps, mélanges et solutions purs.

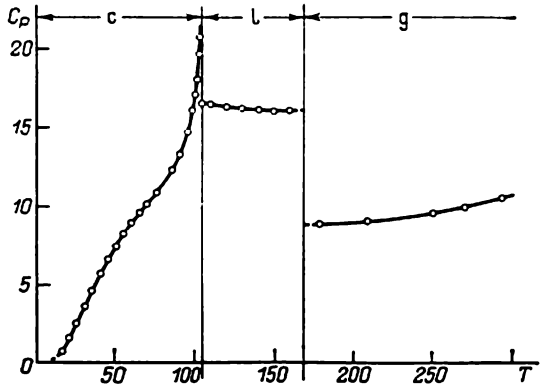


Fig. 10. Capacité calorifique de l'éthylène en fonction de la température.

On peut exprimer les capacités calorifiques moyennes à volume constant et à pression constante par l'équation (III.7) en changeant Q en $Q_V = \Delta U_V$ ou en $Q_P = \Delta H_P$.

A partir des équations (III.9), (III.10) et (II.10), on trouve la relation entre C_P et C_V:

$$C_P - C_V = \left[\frac{\partial (U+PV)}{\partial T}\right]_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Prenant V et T pour variables indépendantes, on aura:

$$dU = (\partial U/\partial T)_V\, dT + (\partial U/\partial V)_T\, dV$$

d'où

$$(\partial U/\partial T)_P = (\partial U/\partial T)_V + (\partial U/\partial V)_T\, (\partial V/\partial T)_P$$

C'est pourquoi on aura finalement

$$C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P]\, (\partial V/\partial T)_P \qquad \text{(III.11)}$$

L'équation (III.11) a une application réduite, car la quantité $(\partial U/\partial V)_T$ est généralement inconnue.

Les équations examinées sont applicables pour un système quelconque si l'unique force agissant sur le système est la pression extérieure et que l'élévation de la température n'entraîne pas l'action d'autres forces.

2. Relation entre la capacité calorifique et la température

Cristaux

Equation d'Einstein. Conformément à la théorie quantique, l'énergie de l'oscillateur linéaire est exprimée par l'équation

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} = k\frac{\beta\nu}{e^{\beta\nu/T}-1}$$

où $\beta = h/k$, h est la constante de Planck, ν la fréquence des oscillations caractéristique pour chaque corps, k la constante de Boltzmann.

En étendant la théorie quantique aux oscillations des atomes des corps cristallins solides et en tenant compte du fait que, contrairement à l'oscillateur linéaire, le nombre de degrés de liberté dans le cristal est égal à trois, on évalue pour un atome-gramme de l'élément

$$U = 3R\frac{\beta\nu}{e^{\beta\nu/T}-1}$$

En dérivant cette équation par rapport à T, on obtiendra l'*équation d'Einstein* (1907)

$$C_V = 3R\frac{(\beta\nu/T)^2\, e^{\beta\nu/T}}{(e^{\beta\nu/T}-1)^2} \qquad \text{(III.12)}$$

d'où il résulte que C_V augmente avec la hausse de la température.

Les fréquences des oscillations nécessaires pour le calcul des capacités calorifiques peuvent être calculées par plusieurs procédés (selon les spectres, selon la compressibilité, etc.) ; le plus commode est le calcul d'après l'équation

$$\nu = 2{,}8\cdot 10^{12}\sqrt{T_{\text{fus}}/MV^{2/3}}$$

qui est obtenue en supposant que l'amplitude d'oscillation des particules constituant le cristal s'accroît rapidement avec la hausse de la température jusqu'à atteindre la distance entre les particules séparées ; alors commence la destruction du cristal, c'est-à-dire la fusion du corps.

En développant $e^{\beta\nu/T}$ en série * et en négligeant, vu la petitesse de l'exposant, tous les termes du développement à l'exception des deux premiers, on aura

$$\lim_{\beta\nu/T\to 0} C_V = 3R$$

---

* $e^{+x} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots$

Avec la diminution de la température C_V décroît, et

$$\lim_{\beta\nu/T\to\infty} C_V = 0$$

La comparaison avec les données expérimentales montre que l'équation (III.12) donne de bons résultats à des températures assez élevées. Dans le domaine des températures moyennes et surtout des températures basses, les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs obtenues expérimentalement, c'est-à-dire que C_V diminue avec T, à mesure que la température s'approche du zéro absolu, d'une manière bien moins rapide que ne l'exige (III.12). Ces divergences s'expliquent par le fait qu'on a admis, lors de la déduction de l'équation (III.12), que les atomes des corps cristallins oscillent indépendamment l'un de l'autre; cette supposition, surtout dans le cas des températures basses, ne peut être justifiée à cause de la proximité des particules oscillantes. Il faudrait donc calculer C_V d'après une équation représentant un polynôme, dont chacun des termes correspond à un groupe d'atomes ayant une même fréquence d'oscillations. L'équation semi-empirique

$$C_V = \frac{3}{2} R \left[\frac{(\beta\nu/T)^2 e^{\beta\nu/T}}{(e^{\beta\nu/T}-1)^2} + \frac{(\beta\nu/2T)^2 e^{\beta\nu/2T}}{(e^{\beta\nu/2T}-1)^2} \right]$$

est suffisamment exacte, car le calcul d'après (III.12), où l'on a introduit $\nu/2$ au lieu de ν, donne un résultat d'autant plus grand, de combien est diminué le résultat du calcul d'après (III.12).

Désignons la quantité $\beta\nu$ par θ; celle-ci a la dimension de la température * et s'appelle *température caractéristique*, car la fréquence d'oscillations caractéristique pour le corps en question y est comprise. Plus le corps est doux, plus θ est petit; pour les corps durs sa valeur est grande: ainsi, $\theta_{Pb} = 87{,}2$ et $\theta_{C(diam)} = 1860$ K.

Il découle de (III.12) que la capacité calorifique est une fonction univalente de T/θ, c'est-à-dire que lorsque les valeurs de cette quantité sans dimensions sont égales, les capacités calorifiques des différents corps doivent coïncider. C'est pourquoi si pour chaque corps la variation de la capacité calorifique en fonction de la température est représentée par sa propre courbe (fig. 11), alors, en exprimant la température en fractions de θ, on aura une seule courbe pour les corps obéissant à (III.12) (fig. 12). On peut arriver à cette conclusion d'une manière purement empirique: en examinant le diagramme $C_V = \varphi(T)$ (fig. 11), on peut relever le caractère analogue des courbes, ce qui donne à penser que leur coïncidence est possible si l'on choisit convenablement l'échelle sur l'axe d'abcisses, c'est-à-dire lors du passage des températures ordinaires aux températures « réduit-

* $\beta\nu = \frac{h\nu}{k} = \frac{|\text{erg}\cdot\text{s}|\,|\text{s}^{-1}|}{|\text{erg}\cdot\text{K}^{-1}|} = \text{K}$

tes ». Le diagramme $C_V = \varphi\ (T/\theta)$ simplifie considérablement le calcul : disposant d'une valeur unique de C_V, on pourra facilement déterminer à l'aide de celle-ci T/θ et ensuite θ ; puis par le calcul inverse,

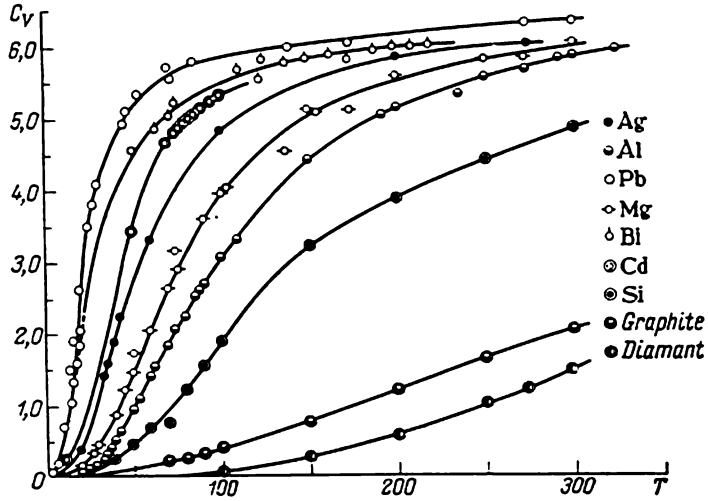


Fig. 11. Capacité calorifique de certains corps cristallins aux basses températures en fonction de la température.

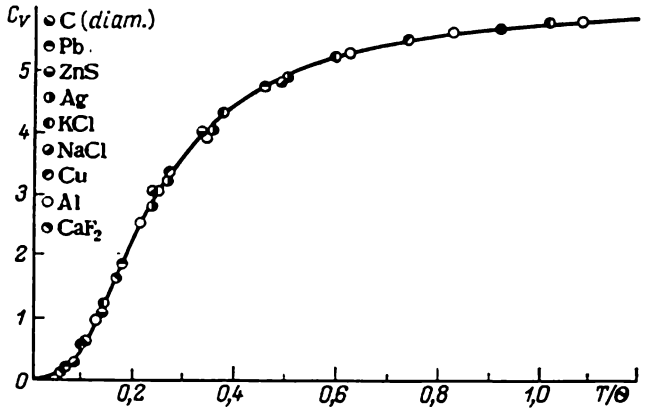


Fig. 12. Capacité calorifique de certains corps cristallins en fonction de T/θ.

on pourra évaluer les valeurs de C_V à une température quelconque. Il est plus commode d'utiliser pour le calcul les tableaux des *fonctions d'Einstein* (voir l'*Appendice 3*), car les valeurs de C_V y sont données pour un vibrateur ; les quantités évaluées doivent être triplées.

La quantité C_P peut être déterminée ausssi simplement que possible à l'aide de l'équation empirique

$$C_P = C_V + 0{,}0214 C_P^2 T/T_{fus} \approx C_V (1 + 0{,}0214 C_V T/T_{fus}) \quad \text{(III.13)}$$

Aux basses températures, la différence $C_P - C_V$ est petite, et à $T < 50$ on pourra la négliger.

Equation de Debye. L'idée relative à la liaison entre le mouvement thermique des atomes dans un cristal et ses oscillations acoustiques propres incite à considérer le réseau cristallin comme un système où certains atomes (ions) sont liés par des forces anélastiques.

Près du zéro absolu, l'amplitude d'oscillation des atomes est très petite, car l'énergie des liaisons, retenant les éléments du réseau cristallin, est infiniment plus grande que celle du mouvement thermique entraînant les oscillations des atomes dans le cristal. C'est pourquoi ce cristal se comporte comme un corps absolument élastique, c'est-à-dire que l'on peut considérer le corps comme un milieu continu (continuum) et ne pas prendre en considération sa nature atomistique. L'interaction étroite des particules conduit au spectre des fréquences à partir de la valeur minimale $\nu = 0$ jusqu'à la valeur limite ν, caractéristique pour chaque corps. Ayant calculé l'énergie et ensuite la capacité calorifique de ce système (après avoir remplacé l'intégration par le développement en série et laissé seulement le premier terme de la série), on obtiendra par les transformations et les simplifications l'*équation de Debye*

$$C_V = \frac{12R\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3 = 464{,}5\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = aT^3 \quad \text{(III.14)}$$

Elle est plus exacte que l'équation (III.12) et plus sûre pour l'extrapolation dans le domaine des basses températures jusqu'au zéro absolu [l'erreur moyenne du calcul à $\theta/T > 12$ pour les corps obéissant à l'équation (III.14) constitue près de 1 %].

Pour les calculs, on peut se servir des tableaux des *fonctions de Debye* qui, de même que les tableaux des fonctions d'Einstein, donnent la variation de C_V en fonction de θ/T (voir l'*Appendice* 5).

Equations de Tarassov. Pour les structures sandwich (cristaux plats) et les cristaux unidimensionnels (structures en chaînes), comme l'a démontré V. Tarassov (1950), sont respectivement valables aux basses températures les équations

$$C_V = 43{,}272\,(T/\theta_2)^2 = bT^2 \quad \text{(III.15)}$$

et

$$C_V = \pi^2 R\,(T/\theta_1) = cT \quad \text{(III.16)}$$

Aux structures sandwich se rattache le mica ; les molécules polymérisées linéaires, par exemple le caoutchouc, le quartz, les hydrocar-

bures polyatomiques non ramifiés, etc. *, sont des cristaux unidimensionnels.

Les valeurs des *fonctions de Tarassov* sont présentées dans l'*Appendice 5*.

Les équations de Tarassov permettent de passer outre la discordance entre l'indépendance de la capacité calorifique par rapport à la température pour le gaz monoatomique et l'équation cubique de Debye et donnent la possibilité de calculer les capacités calorifiques et les enthalpies des corps dont le calcul tout récemment se faisait par la méthode de sélection à l'aide de la somme des fonctions d'Einstein et (ou) de Debye. Selon la nature de la relation $C_V = \varphi(T)$, on peut tirer au clair la structure du composé, ce qui est particulièrement important pour les corps à l'état vitreux, car avec ces corps les analyses aux rayons X et électronographique ne donnent pas toujours des résultats univalents.

V. Tarassov a également examiné le calcul de la capacité calorifique des corps qui sont caractérisés par l'interaction des chaînes et des couches.

Exemple 5. La capacité calorifique de As_2O_3 à $t = -213{,}0$ est égale à 5,839 et à $-130{,}2$ °C à 13,80 cal/(mole·K). Déterminer à partir de ces données la structure du corps.

Solution. Supposons qu'à des températures aussi basses on a une loi limite de la forme $C_V = aT^n$, c'est-à-dire $\lg C_V = \lg a + n \lg T$. En partant des équations $\lg 5{,}839 = \lg a + n \lg 60{,}2$ et $\lg 13{,}80 = \lg a + n \lg 143{,}0$, on trouve que $a = 19{,}65$ et $n = 0{,}994 \approx 1$. Par conséquent, As_2O_3 a une structure en chaîne.

Gaz

Pour les gaz monoatomiques $C_V = {}^3/_2\, R = \text{const}$; pour les gaz polyatomiques C_V varie avec la température, car généralement

$$C_V = C_{\text{const}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vibr}} + C_{\text{él}} \qquad \text{(III.17)}$$

La composante C_{const} est égale à ${}^3/_2\, R$ pour tout gaz. Du moment que l'énergie du mouvement rotatif des gaz atteint une valeur limite (à titre d'exception, on peut citer l'hydrogène et le deutérium à très basses températures), C_{rot} est calculé en se basant sur le principe d'équipartition de l'énergie. Alors pour les molécules linéaires diatomiques et les molécules polyatomiques $C_{\text{rot}} = {}^2/_2 R$, et pour les gaz triatomiques et polyatomiques $C_{\text{rot}} = {}^3/_2 R$.

Si l'on étend également le principe d'équipartition de l'énergie à l'énergie intramoléculaire, c'est-à-dire à l'énergie du mouvement vibratoire, il s'avérera que contrairement aux données expérimentales la capacité calorifique ne peut prendre que des valeurs multiples

* La linéarité de la variation de la capacité calorifique du caoutchouc en fonction de la température jusqu'à 400 à 500 K s'explique par le fait que sa température caractéristique θ_1 est très élevée (3200 K).

de $\frac{1}{2}R$ et elle ne dépend pas de la température; si l'atomicité est identique, elle ne dépend pas de la nature du corps. L'emploi des formules quantiques (équation d'Einstein) pour le calcul de C_{vibr} permet de surmonter en principe ces contradictions; dans le cas des gaz, contrairement au cas des corps cristallins, cette équation donne une bonne coïncidence avec l'expérience, car, étant donné une grande distance entre les molécules, on pourra considérer leurs oscillations comme interindépendantes.

Le dernier terme dans (III.17) peut être omis, car l'excitation électronique exige de très hautes températures.

De ce fait, on obtient l'équation (si la pression n'est pas grande)

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + \frac{n}{2}R + R + R \sum^{3m-(3+n)} (\beta\nu/T)^2 \frac{e^{\beta\nu/T}}{(e^{\beta\nu/T}-1)^2} =$$

$$= \frac{5+n}{2} R + R \sum \varphi\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad \text{(III.18)}$$

où m est le nombre total d'atomes dans la molécule, n le nombre de degrés de liberté rotatifs, ν la fréquence d'oscillations caractéristique pour la liaison en question.

Pour les gaz à structure linéaire des molécules (gaz diatomiques, CO_2, COS, HCN, C_2H_2, CS_2, etc.), le nombre de termes à additionner en C_{vibr} est égal à $3m - (3 + 2) = 3m - 5$; pour les autres gaz polyatomiques $3m - (3 + 3) = 3m - 6$. Pour le calcul du dernier terme du second membre de l'équation (III.18) on se sert des tableaux des fonctions d'Einstein (voir l'*Appendice* 4).

Les valeurs numériques de θ pour différents degrés de liberté oscillatoires (fréquences) sont déterminées par l'analyse du spectre des molécules, ou bien, si ces données font défaut, par la sélection à partir des relations température-capacité calorifique évaluées expérimentalement. Pour un certain nombre de gaz, ces valeurs sont données dans l'*Appendice 6*.

Pour les calculs précis, il convient de prendre en considération la possibilité d'excitation des niveaux électroniques à de très hautes températures, ainsi que la possibilité de rotation de certains groupes par rapport aux autres lorsqu'il s'agit des molécules complexes (voir ch. XV).

Liquides

La théorie de la capacité calorifique du liquide n'a guère été développée jusqu'ici à cause du caractère rudimentaire de la théorie de l'état liquide. Les données expérimentales montrent que la capacité calorifique du liquide dépasse généralement celle des gaz (voir aussi pages 70, 71).

Equations d'interpolation

La variation de C_P en fonction de T évaluée à l'aide de tel ou tel procédé est généralement exprimée par des équations empiriques de la forme

$$C_P = a + bT + cT^2 + \ldots \qquad \text{(III.19)}$$

où a, b, c, . . . sont des constantes caractéristiques pour le corps en question (le nombre de termes dépend du degré de précision exigé et de la grandeur de l'intervalle de température).

Tout récemment, un autre type d'équations s'est répandu, notamment

$$C_P = a + bT + c'/T^2 \qquad \text{(III.20)}$$

On trouvera dans le *Tableau 4* et l'*Appendice 1* le bulletin des équations $C_P = \varphi(T)$ pour un certain nombre de corps.

Tableau 4

Valeurs des coefficients des équations (III.19) et (III.20) *

Corps	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	Intervalle de température, K	Erreur probable, %
C (diamant)	2,162	3,059	—1,303	—	273 à 1313	3
C (graphite)	2,673	2,617	—1,169	—	273 à 1373	2
	1,1	4,8	—	—1,2	—	—
CH_4	5,34	11,5	—	—	273 à 1200	2
CO	6,60	1,20	—	—	273 à 2500	2
CO_2	6,369	10,100	—	—3,405	300 à 1500	2,07 **
H_2	6,62	0,81	—	—	273 à 2500	2
	6,88	0,066	—	0,279	—	—
H_2O (g)	8,22	0,15	—	1,34	300 à 2500	1,5
NH_3	5,92	8,965	—	—1,764	—	—
	8,04	0,7	—	5,1	—	—
NO	8,05	0,233	—	1,563	300 à 5000	2
N_2	6,30	1,819	—	—0,345	—	—
O_2	8,27	0,258	—1,877	—	273 à 5000	1,5
	6,26	2,746	—	—0,770	—	—
SO_2	8,12	6,828	—	—2,103	—	—
SO_3 (g)	3,603	36,310	—	$-28,828+8,649 \cdot 10^{-9}\, T^3$		—

* Voir également l'*Appendice 1*.
** Erreur maximale.

L'équation (III.20) traduit généralement mieux la relation entre C_P et T aux températures élevées (surtout pour des corps

cristallins, dont la capacité calorifique est, à la température du local, inférieure à la valeur qui correspond à la loi d'équipartition de l'énergie). En réalité, puisque l'apport du troisième terme dans (III.20) dans la somme totale diminue aux hautes températures, et $c' < 0$, la dépendance de la capacité calorifique par rapport à la température devient presque linéaire en conformité avec les données expérimentales; au contraire, aux températures relativement basses c'/T^2 s'accroît, et conformément aux données expérimentales la dépendance envisagée devient curviligne. C'est pourquoi une petite extrapolation au-delà des limites de l'intervalle de température recommandé, aussi bien dans le sens des hautes températures que dans celui des basses températures, n'est pas liée à une grande erreur. Dans le cas de l'équation (III.19) même une petite extrapolation peut aboutir à des erreurs importantes, car aux hautes températures le poids spécifique de la quantité cT^2 devient si grand qu'on peut aboutir à des résultats exagérés, ou (si $c < 0$) à l'apparition du maximum qui n'a aucun sens physique.

En extrapolant les équations au-delà de l'intervalle de température recommandé par l'auteur, il faut aussi prendre garde au fait que lors du chauffage ou du refroidissement du corps une transformation de phase peut avoir lieu, tandis qu'aux hautes températures nous serons en présence de la décomposition.

En outre, si jusqu'à $t = 200$ à 300 les équations empiriques proposées par les différents auteurs reproduisent d'une manière satisfaisante les données expérimentales et coïncident l'une avec l'autre, les divergences atteignent 10 % à 1000-1500 °C, et aux températures très hautes ce chiffre peut même atteindre plusieurs dizaines de pour cent.

Dans les équations $C_P = \varphi(T)$ la constante a n'est pas une capacité calorifique du corps à $T = 0$ (il s'agit sans aucun doute de l'équation (III.19), car aux basses températures la quantité C_P, calculée d'après l'équation (III.20), sera négative), c'est tout simplement une constante d'extrapolation (voir fig. 11). Les équations à trois termes $C_P = \varphi(T)$ les plus répandues sont valables avec une erreur moyenne de 1 à 3 % aux températures de 0 à 1000-2000 °C (s'il n'y a pas dans cet intervalle de transformation allotropique).

La majeure partie des équations $C_P = \varphi(T)$ que l'on utilise actuellement pour les gaz ont été trouvées en se fondant sur les données spectroscopiques. C'est pourquoi, à strictement parler, elles se rapportent à la condition $P \to 0$, c'est-à-dire aux gaz parfaits, et dans ce cas se distinguent par une haute précision. D'ailleurs, la différence entre $C_{P=0}$ et $C_{P=1}$ n'est importante qu'aux basses températures, tandis qu'aux hautes températures elle constitue, en règle générale, des fractions de pour cent. L'équation $C_P = \varphi(T)$ peut également être appliquée avec une certaine approximation dans le cas de pressions modérées (allant jusqu'à $P = 5$ à 10 à une grande

distance de la condensation); aux hautes pressions, la variation de C_P avec P devient déjà importante, et dans un certain intervalle de P et T elle est très grande (voir fig. 35, page 173, et fig. 44, page 188).

Pour calculer l'équation sur la base de la variation de C_P en fonction de T on peut, par exemple, mettre en jeu la *méthode des moindres carrés* Cette méthode se distingue par la simplicité et il est souvent employé pour le traitement des quantités expérimentales. Nous nous y arrêterons donc d'une manière plus détaillée, en montrant son application au cas en question.

Puisque les données expérimentales ne sont pas absolument exactes (il y a toujours des erreurs constantes, systématiques et aléatoires), il s'avère indispensable d'évaluer la dépendance entre la fonction (dans ce cas, la capacité calorifique) et l'argument (la température), qui contient un minimum d'erreurs. Ceci veut dire, comme le démontre la théorie des probabilités, qu'il faut choisir les coefficients dans l'équation $y = \varphi(x)$ tels que la somme des carrés des différences entre les valeurs calculées et les valeurs observées de la fonction soit minimale.

Par conséquent, l'erreur sera minimale dans le cas envisagé, quand l'expression

$$\sum \{(C_P)_i - [\varphi(T)]_i\}^2$$

est minimale. Si, par exemple, l'on se donne une équation de la forme $C_P = a + bT$, alors en désignant la différence $(C_P)_i - [\varphi(T)]_i$ par Δ_i, on aura

$$\Delta_i = (C_P)_i - (a + bT_i)$$

et

$$\sum [(C_P)_i - (a + bT_i)]^2 = \sum (\Delta_i)^2 = \varphi(a, b)$$

La fonction de plusieurs variables est minimale si ses dérivées partielles sont nulles; c'est pourquoi

$$[\partial\varphi(a, b)/\partial a]_b = \sum 2[(C_P)_i - a - bT_i](-1) = 0$$

$$[\partial\varphi(a, b)/\partial b]_a = \sum 2[(C_P)_i - a - bT_i](-T_i) = 0$$

Ainsi donc, on obtient un système de deux équations à deux inconnues:

$$\sum (C_{P_i}) - na - b\sum T_i = 0$$

et

$$\sum (C_P)_i T_i - a\sum T_i - b\sum T_i^2 = 0$$

d'où l'on détermine a et b (dans ces équations n est le nombre de points expérimentaux).

Dans le cas de la dépendance $C_P = a + bT + cT^2$ ou $C_P = a + bT + c'T^{-2}$, on trouve d'une manière analogue a, b, c (ou a, b, c'), résolvant trois équations à trois inconnues. La *méthode des valeurs moyennes* est plus simple, mais moins exacte: après avoir écrit les quantités Δ_i, on les additionne en groupes avec un nombre égal de termes (le nombre de groupes est déterminé par le nombre de coefficients) et les équations ainsi obtenues sont résolues par rapport à leurs coefficients.

Dans les cas où les valeurs de la fonction sont connues pour les valeurs équidistantes de l'argument (par exemple, C_P tous les 10 ou 100 degrés), il est raisonnable de mettre en jeu le procédé de P. Tchébychev pour le choix des coefficients de l'équation (voir, par exemple, [B9]).

3. Quelques régularités

Cristaux

On pourra considérer la capacité calorifique molaire comme égale à la somme des capacités calorifiques atomiques ; ces dernières sont, à leur tour, supposées identiques pour les corps simples et posées égales à 6,2 (*règle de Dulong et Petit*). Toutefois, pour les éléments légers cette règle n'est pas satisfaisante, et même pour réaliser des

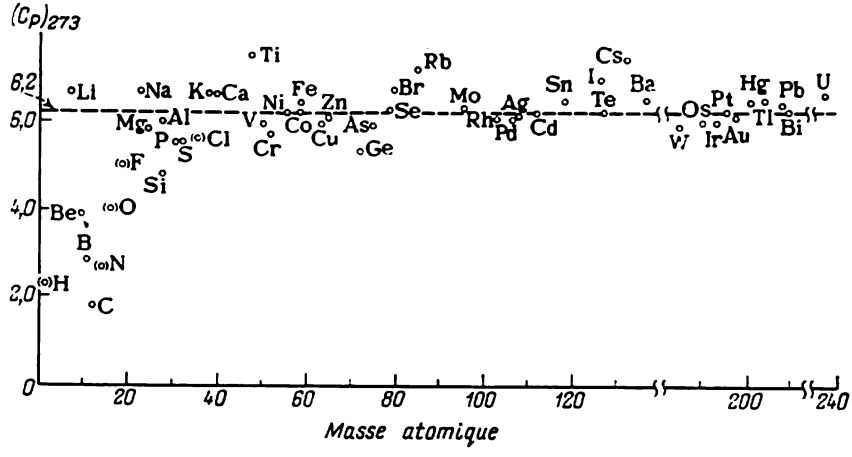


Fig. 13. Capacités calorifiques de certains éléments. Vérification de la règle de Dulong et Petit ; $C_V \approx 6{,}2$.

calculs approximatifs, il devient indispensable d'employer les données exposées à la figure 13. Il est également possible d'utiliser la règle selon laquelle la capacité calorifique molaire des composés cristallins chimiquement similaires est à peu près identique (si le corps forme quelques modifications allotropiques, la plus dense parmi elles a une capacité calorifique plus petite).

Gaz

La capacité calorifique C_P peut être calculée par la *méthode des corrections thermiques* qui est analogue à la méthode examinée auparavant (voir page 54) ; les données nécessaires pour le calcul des coefficients a, b et c de l'équation (III.19) sont présentées dans les tableaux de l'*Appendice 2*.

Liquides

La capacité calorifique des liquides est généralement un peu supérieure à celle des corps cristallins. Dans beaucoup de cas, on pourra négliger la variation de la capacité calorifique en fonction de la température, car le chauffage (le refroidissement) a lieu en général dans un intervalle de température relativement petit. Approximativement, on pourra considérer la chaleur spécifique des liquides comme égale à 0,4-0,6 cal/(g·K). A titre d'exception, on peut citer parmi les corps étudiés H_2O et NH_3 [~1 cal/(g·K)], Hg (~0,03), $SiCl_4$ (~0,2), les dérivés halogénés des hydrocarbures des séries grasse et aromatique (0,15 à 0,35). On pourra, peut-être, diminuer l'intervalle des valeurs de la chaleur spécifique du liquide pour des corps identiques. Ainsi, la valeur moyenne de la chaleur spécifique à $t = 0$ pour 30 hydrocarbures saturés étudiés dont le nombre d'atomes de carbone allait de 5 à 13 s'est avérée égale à 0,505 cal/(g·K) avec une erreur moyenne de 2,4 % et une erreur maximale de 6 % ; pour 20 hydrocarbures saturés la même grandeur est à $t = 25$ égale à 0,525 (les erreurs sont respectivement égales à 1,5 et 4,7 %).

La grandeur b/a de l'équation $C_P = a + bt$ est, pour différents corps, à peu près la même et pour la majeure partie des composés organiques elle est voisine de 0,0022.

En l'absence de données directes ou indirectes quelconques, on pourra, pour déterminer la chaleur spécifique des alliages, scories, verres et solutions, utiliser la formule approchée

$$c \approx \frac{g_1c_1 + g_2c_2 + \dots}{100}$$

où g_1, g_2, . . . sont les pourcentages en poids des parties constitutives respectives du mélange, c_1, c_2, . . . leurs chaleurs spécifiques.

Lorsque les chaleurs de dissolution sont importantes, cette équation donne un résultat exagéré.

Calcul comparatif de la capacité calorifique

Pour le calcul approché de la capacité calorifique des différents corps, on pourra se servir des méthodes de calcul comparatives [B31], en particulier de la première méthode, c'est-à-dire de la relation

$$(C_P)_{II} \approx A\,(C_P)_I + B \qquad \text{(III.21)}$$

Ainsi, l'équation approchée $(C_P)_{NaX} \approx 1{,}40\,(C_P)_{KX} - 5{,}4$ décrit la relation entre les capacités calorifiques à pression constante des halogénures de potassium et de sodium à $t = 25$, l'erreur moyenne étant de 0,1 cal/(mole·K).

On pourra également mettre en jeu la quatrième méthode de calcul comparative sous forme de relation

$$(C_P)_N \approx A\,(C_P)_M + B \qquad \text{(III.21a)}$$

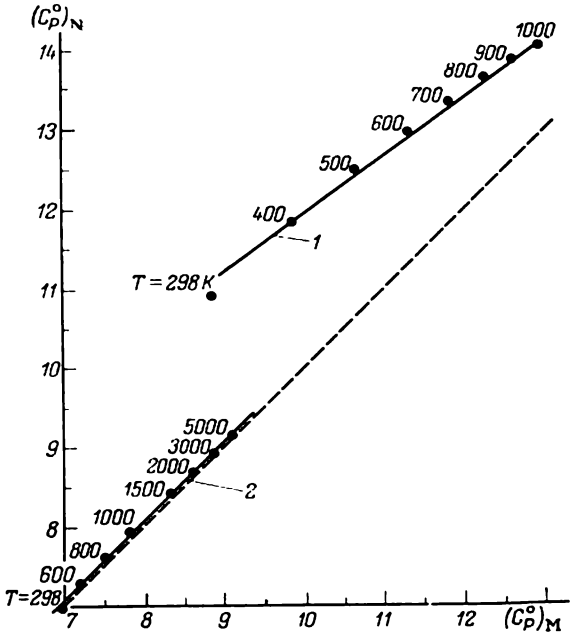


Fig. 14. Interdépendance entre les capacités calorifiques standards: *1* — CO_2 et CS_2; *2* — N_2 et CO.

où à température égale sont comparées les capacités calorifiques de deux corps-analogues (fig. 14) *. Souvent dans (III.21a) $B \approx 0$; dans ce cas (II.16) résulte de (III.21a).

§ 5. VARIATION DE L'EFFET THERMIQUE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

1. Equation de Kirchhoff

Un changement de système provoqué par la variation simultanée de T et P peut être représenté sous forme de deux transformations, dont l'une est due seulement à la variation de température et l'autre

* De la droite *2* résulte l'analogie de l'oxyde de carbone et de l'azote, les points se trouvant sur la droite coïncidant presque avec la bissectrice du quadrant.

à la variation de pression. C'est pourquoi on peut étudier la variation de ΔH de réaction en fonction de chacun de ces facteurs séparément. Du reste, comme on l'a déjà souligné, la variation de ΔH avec P n'est considérable qu'aux très hautes pressions (voir également pages 177 à 178) et la question de l'influence de la température sur l'effet thermique de la réaction présente un intérêt pratique bien plus considérable.

La variation de l'effet thermique de la réaction avec la température est exprimée, conformément à l'équation (III.10), par l'*équation de Kirchhoff* (1858)

$$[\partial(\Delta H)/\partial T]_P = \Delta(\partial H/\partial T)_P = \sum (C_P)_{\text{prod}} - \sum (C_P)_{\text{dép}} = \Delta C_P \quad \text{(III.22)}$$

où ΔC_P est la différence des capacités calorifiques molaires des réactifs compte tenu des coefficients stœchiométriques.

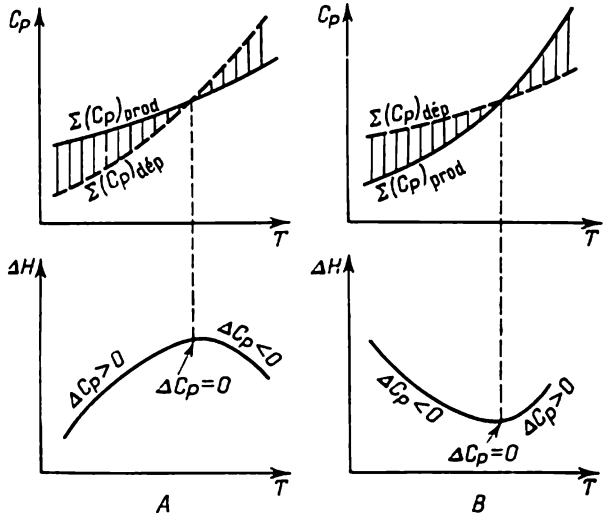


Fig. 15. Schéma de variation de C_P (ΔC_P) et ΔH en fonction de la température.

L'équation (III.22) n'est rigoureusement valable qu'à la condition que la pression au-dessus de chacun des constituants à la température cherchée soit la même qu'à la température donnée.

De (III.22) il résulte que la sensibilité de ΔH à la variation de T est définie par la valeur absolue de ΔC_P, et le signe du coefficient de température de l'effet thermique est déterminé par le signe de ΔC_P; pour $\Delta C_P > 0$ l'effet thermique de la réaction s'accroît avec l'augmentation de la température, pour $\Delta C_P < 0$ il diminue et pour $\Delta C_P = 0$ il ne dépend pas de la température. Il est indispensable d'attirer l'attention sur le fait que le signe de ΔC_P est lié également

au choix du signe des effets thermiques, ce que l'on peut voir en se référant à l'exemple qui suit:

$$(\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1})/(T_2 - T_1) = [(-21\,000) - (-20\,000)]/(1100 - 1000) = -10$$

$$(\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1})/(T_2 - T_1) = (21\,000 - 20\,000)/(1100 - 1000) = 10$$

Le caractère de la variation de ΔH avec la variation de T dépend du caractère de la variation de ΔC_P avec T. La figure 15 représente schématiquement tous les cas possibles, excepté les cas où les courbes $\sum (C_P)_{\text{dép}}$ et $\sum (C_P)_{\text{prod}}$ sont équidistantes, c'est-à-dire ΔH est une fonction linéaire de la température. L'extrémum sur les courbes $\Delta H - T$ est observé assez rarement, car les intervalles de température ne sont généralement pas très grands. Toutefois, le fait même que l'extrémum soit possible montre bien qu'il ne saurait y avoir d'extrapolation importante de la relation entre la température et l'effet thermique au-delà des limites des données expérimentales ou de la précision garantie des formules correspondantes.

La figure 16 montre la variation de ΔH° en fonction de T pour un certain nombre de réactions. Pour une plus grande précision et la commodité, on donne pour certaines d'entre elles les valeurs $-a \cdot \Delta H^\circ$, où a est le coefficient par lequel on divise les quantités données sur la figure pour obtenir la valeur $-\Delta H^\circ$. Par exemple, pour la réaction $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$ (g) à $T = 1200$ — $\Delta H^\circ = 27\,075 : 0{,}455$, c'est-à-dire $\Delta H^\circ_{1200} = -59\,510$.

Pour le calcul d'après (III.22), il est indispensable de disposer des valeurs de l'effet thermique de la réaction considérée à une température quelconque et de connaître la relation entre la capacité calorifique et la température pour tous les réactifs. Le calcul peut être réalisé aussi bien graphiquement qu'analytiquement.

Dans le premier cas, on construit la courbe en coordonnées $\Delta C_P = \varphi(T)$ [fig. 17, $\Delta C_P = (C_P)_{CO} - (C_P)_C - {}^1/_2(C_P)_{O_2}$]; alors, conformément à (III.22)

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \, dT \qquad \text{(III.23)}$$

Le deuxième terme du second membre de cette équation est représenté sur la figure 17 par l'aire hachurée *.

* On procède à l'intégration graphique soit à l'aide du planimètre, soit en calculant le nombre de carreaux du papier millimétrique. Dans le second cas, on recommande de diviser toute la surface en aires séparées par des verticales; ces aires pourront être assimilées à des trapèzes. Avant de substituer dans (III. 23) la grandeur de la surface correspondant à la valeur de l'intégrale, il faudra l'exprimer en unités de l'échelle. Si le dessin a été tracé sur le papier de densité identique, on pourra y découper la zone à déterminer, ainsi que la zone correspondant à l'unité de l'échelle, et peser chacune d'elles. La division du premier poids par le second donne le résultat cherché.

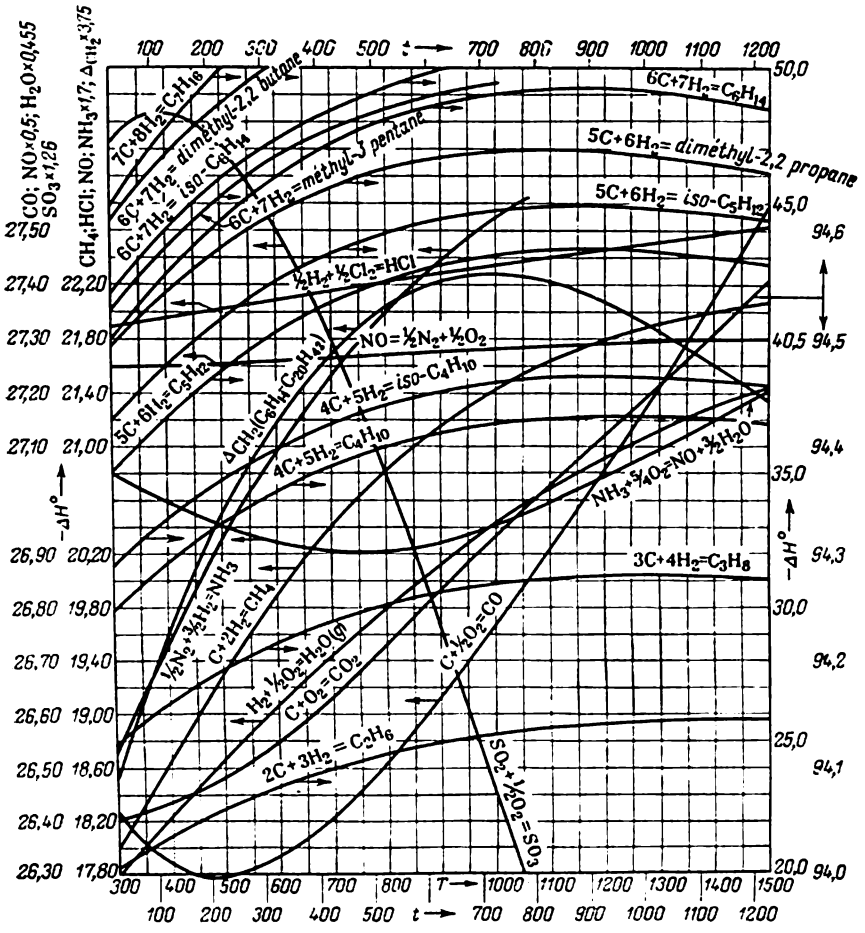


Fig. 16. Effet thermique de certaines réactions en fonction de la température.

Pour déterminer $\Delta H°$ de formation de CO, H_2O, CH_4, HCl, NO, NH_3 et NO (à partir de NH_3), il faut diviser la valeur relevée sur l'axe des ordonnées en face des composés correspondants par le coefficient mentionné au coin gauche, supérieur. On peut en dire de même pour les hydrocarbures gazeux (de C_6H_{14} à $C_{20}H_{42}$), pour lesquels sont données les valeures de Δ_{CH_2} égales à l'accroissement de $\Delta H°$ de formation lors du passage de l'homologue donné à l'homologue voisin.

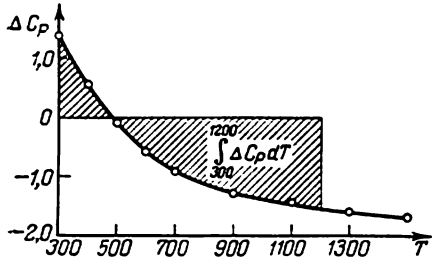


Fig. 17. Somme algébrique des capacités calorifiques des réactifs en fonction de la température pour la réaction

C (graphite) + 1/2 O_2 (g) = CO (g).

Pour le calcul graphique des effets thermiques des réactions. (Voir l'exemple 6.)

Le calcul graphique est particulièrement commode quand l'expression algébrique de $\Delta C_P = \varphi(T)$ est inconnue, ou bien lorsqu'il est difficile de la choisir.

Exemple 6. Calculer l'effet thermique de la réaction

$$C\ (\text{graphite}) + {}^1/_2O_2 = CO$$

à $T = 1200$, si $\Delta H = -26\,420$ et si les capacités calorifiques des réactifs sont égales:

T		300	400	500	600	700	900	1100	1300	1500
C_P	C	2,08	2,85	3,50	4,03	4,43	4,98	5,27	5,57	5,76
	O_2	7,02	7,19	7,43	7,67	7,88	8,21	8,44	8,61	8,74
	CO	6,96	7,01	7,12	7,28	7,45	7,79	8,06	8,26	8,42

Solution. Après avoir calculé la valeur $\Delta C_P = (C_P)_{CO} - (C_P)_C - \frac{1}{2}(C_P)_{O_2}$, on aura:

T	300	400	500	600	700	900	1100	1300	1500
ΔC_P	1,38	0,56	−0,09	−0,59	−0,92	−1,30	−1,43	−1,61	−1,71

Après avoir construit le diagramme $\Delta C_P = \varphi(T)$ (voir fig. 17) et déterminé l'aire limitée par la courbe $\Delta C_P = \varphi(T)$, les ordonnées $T_1 = 300$ et $T_2 = 1200$ et l'axe d'abscisses, on trouvera conformément à l'équation (III.23)

$$\Delta H^\circ_{1200} = \Delta H^\circ_{300} + \int_{300}^{1200} \Delta C_P\, dT \approx -26\,420 + (-650) = -27\,070$$

(au-dessus de l'axe d'abscisses la surface est positive, au-dessous elle est négative). Notons qu'ici à $T \approx 490$ la valeur ΔH° passe par le minimum (d'après la valeur absolue) et à $T \approx 700$ elle devient de nouveau égale à ΔH°_{300}. Ces conclusions résultent directement de la figure 17 et sont confirmées par la figure 16.

2. Equation $\Delta H = \varphi(T)$ sous la forme définitive

Solution exacte

Il découle de (III.19) et (III.20) que

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2 \qquad \text{(III.24)}$$

En substituant (III.24) dans l'équation (III.22) et en intégrant, on obtiendra la relation $\Delta H = \varphi(T)$ sous la forme définitive:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + {}^1/_2\Delta bT^2 + {}^1/_3\Delta cT^3 - \Delta c'/T \qquad \text{(III.25)}$$

Certes, si $C_P = \varphi(T)$ pour tous les réactifs est exprimé par l'équation (III.19) ou (III.20), la relation $\Delta H = \varphi(T)$ se distinguera de (III.25) par l'absence du terme $-\Delta c'/T$ ou du terme ${}^1/_3\Delta cT^3$ respectivement. L'analyse mathématique de (III.25) donne le droit de considérer la quantité ΔH_0 comme l'effet thermique de la réac-

tion au zéro absolu, mais l'allure de la courbe dans le domaine voisin du zéro absolu change; c'est pourquoi la constante d'intégration de ΔH_0 est tout simplement une constante d'extrapolation (tout comme les quantités a et Δa), tandis que l'équation (III.25) est une équation d'interpolation. Elle est utilisée non seulement pour la recherche de ΔH de la réaction aux différentes températures, mais, ce qui est particulièrement important, pour la détermination de l'influence de la température sur l'équilibre chimique (voir ch. XIII).

Si la transformation de phase (fusion, vaporisation ou sublimation) a lieu dans l'intervalle de température examiné, il faudra inclure dans le calcul la chaleur de chaque transformation et aussi tenir compte de la variation de la relation température-capacité calorifique du corps qui a subi la transformation de phase. Ainsi, si à T_{tr} a lieu la transformation de phase d'un des réactifs, l'équation de Kirchhoff prendra la forme:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{tr}} \Delta C_P \, dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_2} \Delta C'_P \, dT \qquad \text{(III.26)}$$

où ΔH_{tr} est soustraite en cas de transformation du corps de base et additionnée lors de la transformation du produit de la réaction. La liaison entre (III.26) et (III.10b) est évidente.

En réalisant le calcul des effets thermiques, il convient de prendre en considération qu'une importante extrapolation graphique des quantités ΔH est mal fondée: le rythme de variation de C_P avec la variation de T étant inégal pour différents corps, on peut aboutir au changement du signe de ΔC_P et donc, en conformité avec (III.22), un extrémum peut apparaître sur la courbe $\Delta H = \varphi(T)$.

Une extrapolation analytique importante est aussi dénuée de fondement: même les équations les plus exactes $C_P = \varphi(T)$ peuvent aboutir non seulement à un grand écart par rapport à l'expérience, mais aussi à des maximums qui n'existent pas en réalité; l'inexactitude de l'équation $C_P = \varphi(T)$ dans le domaine des températures considéré peut également être une source d'erreur; c'est pourquoi l'erreur sommaire peut devenir importante au cours du calcul de ΔC_P.

L'existence de données relatives aux effets thermiques standard de formation et de combustion des différents corps simplifie considérablement les calculs: en employant les quantités ΔH°_{298}, fournies directement par les tableaux respectifs (ou calculées au moyen de la combinaison des données du tableau), ainsi que les équations $C_P = \varphi(T)$ nécessaires pour la détermination de Δa, Δb, . . ., on calcule d'après (III.25) la constante d'intégration de ΔH°_0, ce qui permet d'évaluer ΔH° à une température quelconque.

Le calcul de ΔH_0 n'est pas nécessaire si l'on prend une intégrale déterminée, alors au lieu de (III.25) on aura

$$\Delta H_{T2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a\,(T_2 - T_1) + {}^1/_2\Delta b\,(T_2^2 - T_1^2) + \ldots \tag{III.27}$$

On pourra aussi aboutir à cette équation à partir de la relation entre la température et l'enthalpie de chaque réactif

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT \tag{III.28}$$

Si l'on a les valeurs $H_T^\circ - H_{298}^\circ$, $H_T^\circ - H_0^\circ$ et $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ (elles sont généralement mentionnées dans les tableaux; plus rarement elles sont présentées sous forme analytique), on pourra mettre en jeu différentes variantes de la relation $\Delta H^\circ = \varphi\,(T)$, y compris les relations

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta\,(H_T^\circ - H_{298}^\circ) \tag{III.29}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta\,(H_T^\circ - H_0^\circ) - \Delta\,(H_{298}^\circ - H_0^\circ) \tag{III.30}$$

et

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta\,(H_T^\circ - H_0^\circ) \tag{III.31}$$

En étudiant l'influence de la température sur l'équilibre chimique (voir ch. XIII), il est commode de faire appel pour chaque réactif aux quantités $(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/T$ (T_1 est la température adoptée comme température de base). La fonction $(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/RT$ est encore plus commode, car elle ne dépend ni de la quantité de corps, ni des unités de mesure. Il est évident que

$$\Delta\left(\frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T}\right) = \sum\left(\frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T}\right)_{\text{prod}} - \sum\left(\frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T}\right)_{\text{dép}} \tag{III.32}$$

On prend généralement pour température de base 0 K (plus rarement 298,15 K); le passage d'une température de base à l'autre est décrit par l'équation

$$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T = (H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)/T$$

En ce qui concerne le calcul de ΔH_T° voir également les pages 491 et 571.

Exemple 7. Trouver l'équation $\Delta H^\circ = \varphi\,(T)$ et calculer ΔH_{1000}° pour la réaction $CH_4 = C + 2H_2$, si $\Delta H_{298}^\circ = 17\,880$ (voir *Tableau 1*) et

$$(C_P)_C = 2{,}673 + 2{,}617\cdot 10^{-3}T - 1{,}169\cdot 10^5/T^2$$

$$(C_P)_{H_2} = 6{,}62 + 0{,}81\cdot 10^{-3}T$$

$$(C_P)_{CH_4} = 5{,}34 + 11{,}5\cdot 10^{-3}T$$

(voir *Tableau 4*).

Solution. En partant des données mentionnées, on trouve $\Delta a = a_C + 2a_{H_2} - a_{CH_4} = 10{,}573$, $\Delta b = -7{,}263 \cdot 10^{-3}$, $\Delta c' = -1{,}169 \cdot 10^5$. Alors conformément à (III.25)

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + 10{,}573T + {}^1/_2(-7{,}263 \cdot 10^{-3})\,T^2 + 1{,}169 \cdot 10^5 T^{-1}$$

En se servant de la valeur ΔH°_{298}, on calcule d'après l'équation trouvée $\Delta H_0^\circ = 14\,658$. On obtient en définitive

$$\Delta H^\circ = 14\,658 + 10{,}573T - 3{,}632 \cdot 10^{-3}T^2 + 1{,}169 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ et } \Delta H^\circ_{1000} = 21\,716$$

[l'écart relativement à la valeur ΔH°_{1000} sur la figure 16 constitue 1,5 %, c'est-à-dire qu'il se trouve dans les limites de l'erreur des équations $C_P = \varphi(T)$].

Exemple 8. A l'aide des équations

$$(C_P)_C = 1{,}1 + 4{,}8 \cdot 10^{-3}T - 1{,}2 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$(C_P)_{O_2} = 6{,}26 + 2{,}746 \cdot 10^{-3}T - 0{,}770 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$(C_P)_{CO} = 6{,}60 + 1{,}20 \cdot 10^{-3}T$$

calculer l'intervalle de température où l'effet thermique de la réaction $C + {}^1/_2O_2 = CO$ ne dépend pas de la température.

Solution. D'après les équations $C_P = \varphi(T)$, on détermine

$$\Delta C_P = (C_P)_{CO} - (C_P)_C - {}^1/_2(C_P)_{O_2} = 2{,}37 - 4{,}973 \cdot 10^{-3}T + 1{,}585 \cdot 10^{-6}T^2$$

Conformément à (III.22) l'égalité $\Delta C_P = 0$ est la condition $\Delta H^\circ \neq \varphi(T)$, c'est-à-dire $2{,}37 - 4{,}973 \cdot 10^{-3}T + 1{,}585 \cdot 10^{-6}T^2 = 0$, d'où $T \approx 586$.

Puisque les termes en T de l'équation $\Delta C_P = \varphi(T)$ sont négatifs, à $T > 586$ $\Delta C_P < 0$, c'est-à-dire à la température trouvée ΔH° passe par le minimum. Les résultats du calcul ne coïncident pas avec la valeur exacte (voir fig. 15 et 16) à cause de l'erreur des équations $C_P = \varphi(T)$ sur lesquelles s'appuie le calcul. Le minimum sur la courbe $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ de la figure 16 correspond en réalité à la valeur maximale de ΔH°, car dans la transformation examinée $\Delta H^\circ < 0$ (voir également la résolution de l'exemple 6).

Exemple 9. En utilisant les données présentées à la figure 16, évaluer dans l'intervalle $t = 400$ à 1400 (pas de 200°) ΔH pour la réaction $C + CO_2 = 2CO$.

Solution. En doublant les valeurs de ΔH_T° pour la réaction $C + {}^1/_2O_2 = CO$, données à la figure 16 aux températures correspondantes, et en y soustrayant les valeurs de ΔH_T° pour la réaction $C + O_2 = CO_2$, on obtient, conformément à la loi de Hess, pour la réaction $C + CO_2 = 2CO$ les résultats suivants:

T	400	600	800	1 000	1 200	1 400
ΔH°	41 430	41 460	41 180	40 780	40 300	39 750

Le calcul pour des T plus élevés [d'après l'équation $\Delta H^\circ = \varphi(T)$] ne peut donner des résultats sûrs, car l'équation $C_P = \varphi(T)$ pour le graphite n'est suffisamment exacte (erreur ~ 2 %) que pour $T = 1373$ (voir *Tableau 4*, page 66).

Solutions approchées

1. L'apport du dernier terme dans les équations (III.19) et (III.20) n'est pas le même aux différentes températures, par suite de quoi le passage de (III.25) à l'équation

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + {}^1/_2\Delta bT^2 \qquad \text{(III.33)}$$

supposant pour tous les réactifs une dépendance linéaire entre C_P et T peut conduire à une erreur importante du calcul. C'est pourquoi lors du passage à l'équation approchée, il est préférable de se fonder sur (III.19) pour les températures basses, sur (III.20) pour les températures hautes, car c'est notamment dans ces cas que le dernier terme des équations mentionnées devient petit.

2. Pour les gaz dans un intervalle de température relativement restreint et pour les corps solides et liquides dans un intervalle assez large, on pourra considérer que $\Delta C_P \approx$ const, c'est-à-dire employer l'équation linéaire

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a T \qquad \text{(III.34)}$$

en outre, bien que cela aboutisse parfois à une certaine perte de la précision, il est raisonnable d'admettre $\Delta a = (\Delta C_P)_{298}$, car les valeurs $(C_P)_{298}$ sont connues pour la majeure partie des corps les plus importants avec un haut degré de certitude (voir l'*Appendice 1*).

3. Si la valeur ΔH_{298} est très grande (de l'ordre des dizaines et des centaines de milles de calories), on pourra admettre pour un certain nombre de cas que $\Delta C_P \approx 0$, c'est-à-dire que $\Delta H \approx \Delta H_{298} =$ = const, car souvent la variation de ΔH avec T ne dépasse pas l'erreur due aux équations $C_P = \varphi(T)$ (voir *Tableau 4* et fig. 16) et à la grandeur ΔH_{298}. Les erreurs liées à la supposition $\Delta H =$ const peuvent s'avérer de beaucoup plus inférieures à l'inexactitude liée à l'extrapolation pour les très hautes températures de l'équation complète $\Delta H = \varphi(T)$ obtenue sur la base des valeurs des capacités calorifiques à de basses températures. C'est pourquoi on pourra considérer que la chaleur de combustion des corps organiques (surtout polyatomiques) ne varie réellement pas avec la variation de température.

La supposition $\Delta H =$ const donne une erreur relativement petite, surtout pour les réactions entre les corps solides, car dans beaucoup de cas la capacité calorifique du composé est proche de la somme des capacités calorifiques atomiques. En général, la supposition que $\Delta C_P \approx 0$ ($\Delta H \approx$ const) pour la formation des molécules relativement simples n'entraîne qu'une petite erreur. Ainsi, pour 14 gaz ($COCl_2$, HCN, CO, CO_2, C_2N_2, HCl, HF, H_2O, H_2O_2, NH_3, NO, NO_2, N_2O et O_3) la différence moyenne entre les valeurs de ΔH°_{298} et ΔH°_{1000} constitue en tout 0,35 kcal/mole (voir également la solution de l'exemple 9).

4. Le calcul donne des résultats assez satisfaisants même dans un grand intervalle de température, si l'on admet les valeurs C_P égales aux capacités calorifiques moyennes dans l'intervalle imposé, c'est-à-dire si l'on passe de (III.23) à l'équation

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (\Delta C_P)_{T_1 \text{ à } T_2} (T_2 - T_1) \qquad \text{(III.35)}$$

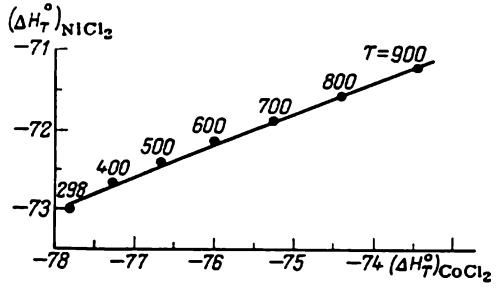


Fig. 18. Interdépendance entre les chaleurs de formation des chlorures de cobalt et de nickel.

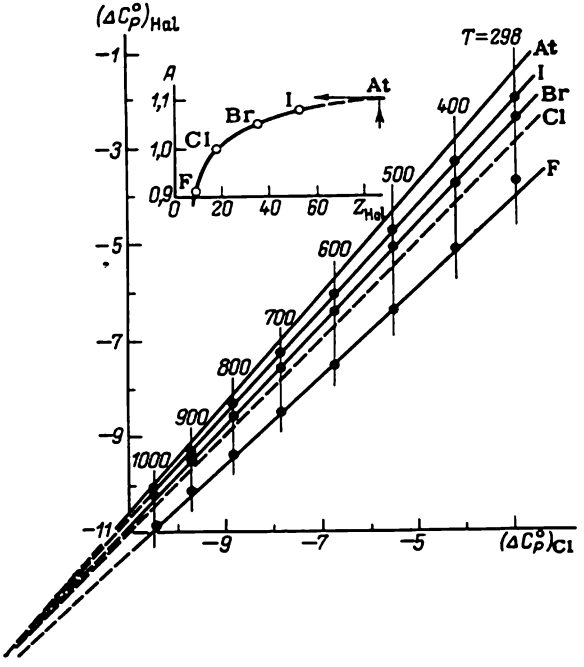


Fig. 19. Interdépendance de la variation de la capacité calorifique standard dans les réactions

$$C_2H_6(g) + 1/2\ Hal_2(g) = C_2H_5Hal(g).$$

Au coin gauche supérieur, on représente la dépendance A de l'équation (III.37) par rapport au numéro d'ordre Z_{Hal} de l'halogène.

Ceci simplifie considérablement les calculs et est particulièrement commode si l'on dispose des tableaux des valeurs des capacités calorifiques moyennes.

5. Pour évaluer la relation $\Delta H = \varphi(T)$, on pourra aussi faire appel à des méthodes de calcul comparatives, surtout à la relation approchée

$$\Delta H_N \approx A \Delta H_M + B \qquad \text{(III.36)}$$

où à des températures identiques sont comparées les chaleurs des réactions semblables (par exemple, les chaleurs de formation des corps apparentés; fig. 18). La relation analogue

$$(\Delta C_P)_N \approx A\,(\Delta C_P)_M + B \qquad \text{(III.37)}$$

peut être utilisée pour évaluer les valeurs de ΔC_P nécessaires pour le calcul de la dépendance entre la température et ΔH (fig. 19).

Exemple 10. Calculer d'après (III.35) ΔH°_{1000} pour le cracking du méthane et comparer le résultat obtenu avec celui de la résolution de l'exemple 7. Prendre les valeurs moyennes de la capacité calorifique des réactifs dans l'intervalle de 298,2 à 1000 K.

Solution. Conformément aux équations décrivant la dépendance de C_P par rapport à T (voir *Tableau 4*), on obtient d'après (III.8a) les expressions pour la capacité calorifique moyenne

$$(C_P)_C = a_C + {}^1/_2 b_C (T_1 + T_2) + c'_C / T_1 T_2 = 3{,}98$$

$$(C_P)_{H_2} = 7{,}15 \quad \text{et} \quad (C_P)_{CH_4} = 12{,}81$$

d'où $(\Delta C_P)_{T_1 \text{ à } T_2} = 5{,}47$ et d'après (III.35) $\Delta H^\circ_{1000} - 17\,880 = 5{,}47 \times \times (1000 - 298{,}2)$, c'est-à-dire $\Delta H^\circ_{1000} = 21\,719$, ce qui coïncide avec le résultat de la résolution exacte.

Si l'on adopte la valeur $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298}$, on obtiendra d'après (III.34) et conformément aux données de l'*Appendice 1* $\Delta H^\circ_{1000} - 17\,880 = 7{,}31 \times \times (1000 - 298{,}2)$, d'où $\Delta H^\circ_{1000} = 23\,010$, ce qui diffère de 7,4 % par rapport à la valeur exacte. Une si grande erreur est due à un grand intervalle de température.

3. Bilan thermique

Nous avons examiné le cas le plus simple du calcul de ΔH. En pratique, la composition du bilan thermique de la transformation est souvent rendue plus compliquée par la non-adiabaticité de la transformation, la différence des températures des réactifs, la non-stœchiométrie, la présence de gaz inertes et l'évolution insuffisante de la transformation *. A propos, examinons deux exemples.

Admettons que $T_{\text{dép}} \neq T_{\text{prod}}$ (fig. 20). Alors la transformation peut être présentée comme si elle se déroulait en quelques stades: la réaction a lieu à $T_{\text{dép}}$, ensuite les produits sont chauffés jusqu'à

* En outre, aux hautes températures il faut souvent tenir compte de la dissociation possible de certains corps; toutefois, il faut, pour ceci, prendre en considération l'influence de la température sur l'équilibre chimique, ce qui est exposé aux chapitres XIII et XIV.

T_{prod} (fig. 20, *a*), ou bien on chauffe tout d'abord les corps de départ, après quoi on réalise la transformation (fig. 20, *b*). La variante suivante est aussi possible : on refroidit (chauffe) les corps de départ jusqu'à une certaine température T_0 à laquelle on réalise la réaction, après quoi les produits de réaction sont chauffés (refroidis)

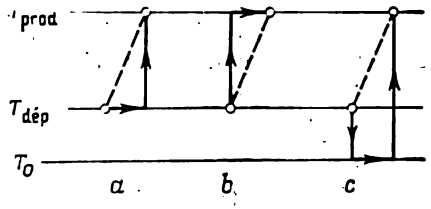


Fig. 20. Schéma des voies possibles du déroulement de la transformation réelle.
Relatif à la composition du bilan thermique.

jusqu'à T_{prod} (fig. 20, *c*). Bien que ce dernier procédé soit plus compliqué que les précédents, il est toutefois préférable si l'on prend pour T_0 298,15 K. Les calculs sont simplifiés si les capacités calorifiques moyennes de tous les réactifs sont connues dans l'intervalle de température envisagé. Il est évident que pour le schéma *c*

$$\sum_{dép} n_i \left(\int_{T_{dép}}^{T_0} C_{P_i}\, dT + \Delta H_{tr} \right)_i + \lambda n_{pr} \Delta H_{T_0} + \\ + \sum_{prod} m_i \left(\int_{T_0}^{T_{prod}} C_{P_i}\, dT + \Delta H_{tr} \right)_i = Q \qquad \text{(III.38)}$$

Ici, le premier terme représente la variation d'enthalpie lors de la transition de tous les corps de départ (y compris les gaz inertes s'ils sont présents dans le mélange de départ) à partir de la température $T_{dép}$ de leur entrée dans la zone de réaction jusqu'à la température T_0 de l'origine de lecture de l'enthalpie ; le deuxième terme est égal à l'effet thermique de la réaction à T_0 pour une mole de corps (pour lequel on réalise le calcul) et compte tenu du degré de transformation λ ; le troisième terme est la variation d'enthalpie au cours du chauffage de tous les corps quittant la zone de réaction (produits de réaction, corps inertes et corps de départ qui n'ont pas réagi). Si au cours de la variation de température les transformations de phase n'ont pas lieu, tous les ΔH_{tr} seront nuls. Si, par contre, les transformations de phase ont lieu, on pourra, pour simplifier le calcul, les rapporter à T_0.

On peut se servir de l'équation (III.38) pour le calcul de la température que l'on atteint au cours de la combustion adiabatique totale du corps (*température de combustion théorique*) ; dans ce cas $Q = 0$. Pour les réactions explosives C_V et ΔU seront respective-

ment inclus dans (III.38). Avec $T_1 = T_2 = T_0 = T$, $\lambda = 1$ et $Q = n_{pr}\Delta H_T$, l'équation (III.38) se confonde avec (III.23).

Exemple 11. Lors de la production de l'oxyde d'éthène d'après la réaction $C_2H_4 + {}^1/_2O_2 = C_2H_4O$ (g) $t = 280$ et $P = 1$. L'éthène et l'oxygène pénètrent dans le réacteur à 80 °C, et l'oxygène est pris en excès de 10 %. Le degré de transformation de C_2H_4 est égal à 80 %. Combien de chaleur faudra-t-il pour maintenir la transformation isothermique si 140 kg de C_2H_4 arrivent dans le réacteur en une heure?

Les grandeurs nécessaires pour le calcul sont réunies dans le tableau qui suit:

Corps	$(\Delta H^\circ_{298})_{form}$, cal/mole	$(C_P)_{dép}$	$(C_P)_{prod}$	$n_{dép}$	n_{prod}
C_2H_4	12 540	11,2	14,0	1,0	1,0—0,8=0,2
O_2	0	7,05	7,35	0,55	0,55—0,4=0,15
C_2H_4O	—12 580	12,3	15,5	0	0+0,8=0,8

Solution. Selon la loi de Hess $\Delta H_{298} = -12{,}58 - 12{,}54 = -25{,}12$ kcal/mole de C_2H_4, c'est-à-dire $0{,}8 \cdot 25{,}12 = 20{,}10$ kcal seront dégagées pour 1 mole d'éthène amené dans le réacteur.

L'enthalpie des corps de départ sera égale à

$$(n_{dép})_{C_2H_4} \int_{298}^{353} (C_P)_{C_2H_4}\, dT + (n_{dép})_{O_2} \int_{298}^{353} (C_P)_{O_2}\, dT =$$

$$= 1 \cdot 11{,}2\,(353-298) + 0{,}55 \cdot 7{,}05\,(353-298) = 829 \text{ cal}$$

L'enthalpie des produits constitue

$$n_{C_2H_4O} \int_{298}^{553} (C_P)_{C_2H_4O}\, dT + (n_{prod})_{C_2H_4} \int_{298}^{553} (C_P)_{C_2H_4}\, dT +$$

$$+ (n_{prod})_{O_2} \int_{298}^{553} (C_P)_{O_2}\, dT =$$

$$= 0{,}8 \cdot 15{,}5\,(553-298) + 0{,}2 \cdot 14{,}0\,(553-298) + 0{,}15 \cdot 7{,}35\,(553-298) =$$

$$= 41{,}59 \text{ cal}$$

Par conséquent, conformément à (III.38) $0{,}829 + Q = -20{,}10 + 4{,}159$, d'où pour 1 mole d'éthène amené $Q = -16{,}77$ kcal, c'est-à-dire $16{,}77 \cdot 140 \times 1000 : 28 = 83\,850$ kcal devront être évacuées en une heure.

CHAPITRE IV

LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 1. ÉNONCÉ DU SECOND PRINCIPE

Toutes les transformations qui ont lieu dans la nature obéissent au premier principe de la thermodynamique; ceci ne veut pas dire que toute transformation qui ne contredit pas le premier principe peut être réalisée dans la pratique. Du premier principe il découle uniquement que l'énergie d'un système isolé est constante; il est toutefois impossible de définir le sens des transformations qui sont réalisées dans le système. En se fondant sur le premier principe, il est par exemple impossible de savoir si l'énergie passe du corps plus chauffé au corps qui l'est moins, ou si c'est le contraire, et il est impossible de donner la définition exacte de la température.

Le second principe de la thermodynamique, de même que le premier, ne peut être élaboré sur la base de propositions générales, il est établi par l'expérience. Le second principe donne la possibilité de diviser toutes les transformations admises par le premier principe en transformations se réalisant d'une manière spontanée et en transformations se réalisant d'une manière non spontanée dans les conditions données. En formulant le second principe, on se fonde souvent sur l'impossibilité d'une certaine transformation.

Pour base des raisonnements suivants prenons le *postulat de Clausius* (1850): *la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud*, c'est-à-dire que le phénomène dont l'unique résultat serait le passage de la chaleur d'un corps à température plus basse à un corps à température plus haute est impossible *. Ce mode de raisonnement ne doit pas être considéré comme une restriction voulue du caractère général du second principe; en insistant sur l'impossibilité de la transformation choisie, il est facile d'arriver à quelque autre formulation (celles-ci sont toutes mises en italique dans le texte qui suit).

* M. Lomonossov a, en 1747, pour la première fois, attiré l'attention sur le sens déterminé des transformations se produisant dans la nature. Dans son œuvre *Réflexions sur la nature de la chaleur et du froid* il écrivait: « ...le corps froid *B* plongé dans le corps *A* ne peut évidemment percevoir un plus grand degré de chaleur que celui que possède *A* ». Lomonossov M., *Œuvres complètes*, Volume 2, M., Editions de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., 1951, page 37 (en russe).

1. Cycle de Carnot

En examinant le premier principe, nous avons souligné qu'il existe une différence fondamentale entre la chaleur et le travail. Contrairement à la transformation du travail en chaleur, l'évolution de la transformation inverse est limitée par des conditions déterminées. C'est pourquoi pour la transformation de la chaleur en travail,

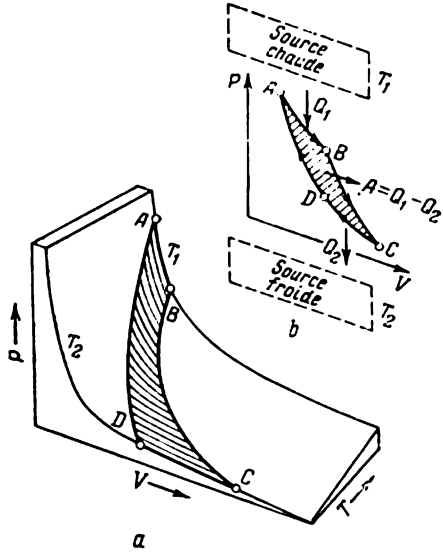


Fig. 21. Cycle de Carnot (*a*) et schéma thermodynamique de la machine thermique (*b*).

il existe une limite même dans le cas optimal, c'est-à-dire lors de la transformation réversible. La valeur de cette limite est étabile par le *cycle réversible de Carnot* (1824). Ce cycle est constitué par quatre transformations réversibles successives (fig. 21), notamment: une détente isothermique AB lors de laquelle le fluide moteur emprunte à une source de température T_1 (source chaude) une quantité de chaleur Q_1; une détente adiabatique BC; une compression isothermique CD lors de laquelle le fluide moteur cède à une source de température T_2 (source froide) une certaine quantité de chaleur Q_2; une compression adiabatique DA. Les phénomènes de prélèvement et de transmission de l'énergie ont lieu à des températures invariables, car on peut imaginer que les deux sources de chaleur ont de si grandes dimensions (ou bien si elles sont de dimensions finies, une si grande capacité calorifique) que le transfert de chaleur n'influe pas sur leur température. Par suite de la transformation cyclique, le système produit un travail $A = Q_1 - Q_2$, numériquement égal à l'aire hachurée sur la figure 21. Le cycle considéré s'appelle cycle direct (cycle thermique) de Carnot. Au cours du cycle de Carnot inversé

(frigorifique), la chaleur Q_2 est empruntée à la source froide et transmise avec le travail extérieur A à la source chaude, de sorte que $Q_1 = Q_2 + A$ *.

Théorème de Carnot-Clausius

Carnot a établi que le *rendement d'une machine lors de son travail suivant un cycle réversible ne dépend pas de la nature du fluide moteur et qu'il est défini uniquement par l'intervalle de température dans lequel est réalisé le travail.*

Cette thèse a été confirmée par Clausius dans les considérations relatives à deux machines conjuguées de Carnot. Supposons qu'ayant réalisé, dans un intervalle de température identique, le cycle réversible de Carnot avec deux corps différents, on ait pu obtenir des rendements différents (η_1 et η_2). Dans ce cas, si la machine de Carnot à rendement plus grand entraîne la machine de Carnot à rendement plus petit (c'est-à-dire si le premier cycle est réalisé dans le sens direct, et le second dans le sens inverse), l'énergie passe du corps froid au corps chaud sans compensation quelconque; en d'autres termes il se produit une transformation qui contredit le postulat de Clausius. Il est facile de s'en convaincre en se référant, par exemple, au bilan des cycles de Carnot suivant:

	Q_1	Q_2	A	η
1er cycle	+100	−80	+20	0,20
2ème cycle	−110	+90	−20	0,18
Au total	−10	+10	0	

Il n'est pas difficile de démontrer que le cas où $\eta_2 > \eta_1$ (pour ceci, il faut réaliser le premier cycle dans le sens inverse, le second dans le sens direct) doit aussi être exclu.

Ainsi, conformément au théorème démontré

$$Q_1/Q_2 = \varphi(T_1, T_2) \text{ ou } \eta = A/Q_1 = \\ = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = \varphi(T_1, T_2) \qquad \text{(IV.1)}$$

Pour déterminer $\varphi(T_1, T_2)$ et pour construire ainsi l'échelle de température, on choisira la forme la plus simple de la liaison en admettant que la relation des températures est égale à la relation des chaleurs, c'est-à-dire que

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \text{ ou } \eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \quad \text{(IV.2)}$$

La forme de la fonction (IV.1) peut également être définie par un autre procédé. Conformément au théorème de Carnot-Clausius, il suffit de réaliser le cycle réversible de Carnot avec un corps quelconque dont on connaît l'équation d'état. Ceci donne la possibilité d'exprimer les transformations constituant le

* Pour l'analyse détaillée du cycle de Carnot voir les cours de thermodynamique technique.

cycle en fonction des paramètres d'état thermodynamiques, après avoir conféré au deuxième membre de (IV.1) une expression concrète. Prenons pour fluide moteur le gaz parfait, car ses propriétés sont connues de la théorie cinétique moléculaire. Pour le gaz parfait $PV = RT$; c'est pourquoi (voir fig. 21)

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} P\,dV = \int_{V_A}^{V_B} RT_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = \int_{V_D}^{V_C} P\,dV = RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

Etant donné qu'en vertu de l'adiabaticité des transformations BC et DA et conformément à l'équation de la courbe adiabatique du gaz parfait

$$T_1 V_A^{k-1} = T_2 V_D^{k-1} \quad \text{et} \quad T_1 V_B^{k-1} = T_2 V_C^{k-1}$$

($k = C_P/C_V$), alors

$$V_A/V_D = V_B/V_C \quad \text{ou} \quad V_C/V_D = V_B/V_A$$

En portant dans (IV.1) les résultats trouvés, on obtiendra l'équation (IV.2).

Il est impossible de confirmer la validité du théorème de Carnot-Clausius uniquement par le fait que la caractéristique du corps (gaz parfait) n'entre pas dans l'équation (IV.2). Autrement dit, on ne doit pas omettre la démonstration générale du théorème, car on ne voit pas pourquoi, lors du passage à un fluide moteur qui diffère du gaz parfait, une de ses propriétés ne trouverait pas son expression dans l'équation (IV.2).

De (IV.2) il découle que plus le gradient de température est grand, plus la chaleur de la source thermique sera utilisée totalement. La machine à vapeur a un rendement relativement bas à cause de l'intervalle trop faible entre la température d'ébullition et celle de condensation de l'eau. Même dans une machine à vapeur moderne fonctionnant avec de la vapeur très surchauffée ($t_1 \approx 550$ °C) et dotée d'un condenseur spécial ($t_2 \approx 10$ °C), η est, conformément à l'équation (IV.2), égal à 0,65, et pratiquement bien inférieur.

En utilisant certains autres corps (par exemple, le mercure), on peut parvenir à augmenter le rendement; néanmoins en pratique on utilise presque exclusivement la vapeur d'eau à cause d'un certain nombre d'avantages: accessibilité, grande chaleur de vaporisation, petit poids spécifique, inertie relative, etc. Le rendement est bien plus grand dans les moteurs à combustion interne où l'inflammation et le dégagement de la chaleur ont lieu à une très haute température.

L'augmentation du rendement pratique lors du passage d'un fluide moteur à un autre n'a, certes, rien de commun avec la constance de principe du rendement du cycle réversible de Carnot.

Théorème de Carnot.

Tout cycle peut être remplacé par un nombre infiniment grand de cycles infinitésimaux de Carnot, dont chacun se distinguera de la partie élémentaire respective du cycle arbitraire d'un infiniment petit d'ordre supérieur (fig. 22). C'est pourquoi le rendement du cycle arbitraire *abcd* sera une certaine moyenne des rendements des cycles élémentaires de Carnot. Mais le rendement du cycle de Carnot *ABCD* dans le même intervalle de température sera supé-

rieur au rendement du cycle considéré, car, à un petit nombre d'exceptions possibles près, $T_1 > (T_1)_i$ et $T_2 < (T_2)_i$, où $(T_1)_i$ et $(T_2)_i$ sont les températures aux secteurs élémentaires de l'échange de chaleur du cycle *abcd*. On peut en tirer la conclusion suivante: *il n'existe pas de machine qui aurait un rendement supérieur à celui de la machine de Carnot fonctionnant dans le même intervalle de température* (*théorème de Carnot*).

On peut encore s'assurer de la validité de cette thèse d'une autre manière: lors de la détente isothermique (du gaz parfait) toute la

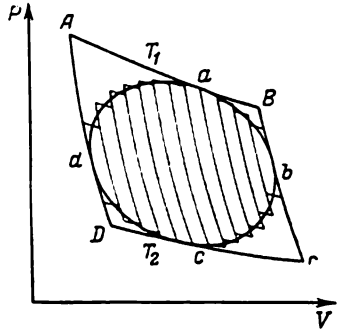


Fig. 22. Pour la démonstration du théorème de Carnot.

chaleur provenant de la source chaude est transformée en travail, la perte d'énergie au cours de la détente adiabatique ne donne aussi que du travail, c'est-à-dire que les deux phénomènes, étant en outre réversibles, sont les plus économiques. C'est pourquoi la compression réversible selon l'isotherme et l'adiabatique est liée avec la dépense d'un travail minimal.

Il découle du fait du rendement maximal du cycle réversible de Carnot que ce cycle établit, avec le gradient de température donné, la limite de transformation de la chaleur en travail.

Le cycle de Carnot occupe donc une place particulière parmi les autres cycles et il peut être dit *cycle thermodynamique principal*.

2. Echelle thermodynamique des températures

L'indépendance du rendement de la machine de Carnot par rapport à la nature du fluide moteur a donné la possibilité d'introduire une échelle des températures universelle, dépourvue des particularités individuelles (des propriétés physiques) du corps thermométrique et du caractère arbitraire de la méthode de mesure de la température. Cette échelle fut proposée en 1852 par Thomson (Kelvin) et est dite *échelle thermodynamique absolue*.

L'échelle thermodynamique des températures est définie par l'équation (IV.2) selon laquelle la relation de deux températures

quelconques est égale à la relation des valeurs de la chaleur reçue et de la chaleur cédée par la machine thermique fonctionnant d'une manière réversible entre ces températures. Le choix de la fonction $\varphi(T_1, T_2)$ (IV.1) est arbitraire. On aurait pu choisir en qualité de cette fonction non pas T, mais T^{-1} ou e^T ou bien une autre fonction de température absolue.

La mesure de la température par la machine de Carnot utilisée en qualité de thermomètre original ne peut être réalisée. Toutefois, du moment que la température absolue coïncide avec la température faisant partie de l'équation d'état du gaz parfait, elle peut être mesurée par un thermomètre rempli de gaz parfait. C'est là une des principales commodités du choix de T en qualité de fonction examinée.

On prend pour unité de mesure de la température la différence entre les températures de la source chaude et de la source froide, qui donne la possibilité d'accomplir un centième du travail réalisé par le fluide moteur suivant le cycle réversible de Carnot entre la température d'ébullition de l'eau et celle de fusion de la glace.

Le second principe de la thermodynamique nous conduit à conclure à l'existence d'une température universelle et donc à l'existence d'une origine naturelle de lecture des températures (zéro absolu). La grandeur $T_2 = 0$ correspond à la valeur limite (théorique) $\eta = 1$ pour un corps quelconque conformément à l'équation (IV.2).

3. Impossibilité du moteur à mouvement perpétuel

Même dans une machine à rendement très élevé, une partie de la chaleur ne peut être transformée en travail. Pour qu'une transformation ultérieure ait lieu, il convient de disposer d'une nouvelle machine, fonctionnant dans les limites de la température de la source froide et d'une température plus basse de la source chaude.

Par conséquent, *il est impossible de construire un moteur où le fluide moteur accomplirait un travail en empruntant de la chaleur à une seule source*, par exemple de construire une machine à fonctionnement périodique, dont toute l'action serait réduite à l'accomplissement du travail grâce au refroidissement d'une source de chaleur; autrement dit, *il est impossible de réaliser un moteur à mouvement perpétuel de seconde espèce.*

De cette formulation découle logiquement la proposition suivante: il est impossible de transformer la chaleur d'un corps quelconque en travail sans produire une autre transformation, outre le refroidissement de ce corps; *il est impossible d'accomplir un travail à l'aide d'un cycle isothermique fermé.*

On pourrait formuler de deux manières l'impossibilité d'un moteur à mouvement perpétuel de première espèce: d'une part,

« il est impossible de créer un travail à partir de rien », d'autre part, « il est impossible de transformer un travail en rien ». En ce qui concerne l'impossibilité d'un moteur à mouvement perpétuel de seconde espèce, l'inversion de la formulation est ici exclue: il est possible de construire une machine dont toute l'action se réduirait à une dépense du travail et au chauffage de la source de chaleur. Cette différence découle directement de la nature de la chaleur: le mouvement chaotique des particules est plus probable que leur mouvement dirigé. L'« apparition » de la chaleur est toujours marquée par la transformation de l'énergie en forme peu effective: la probabilité pour que le mouvement chaotique se voie doté d'une orientation déterminée (ce qui aboutirait à l'apparition d'une force dirigée, capable d'accomplir le travail) est presque nulle. C'est pourquoi le passage sans limitations de la chaleur en travail est impossible, bien que le travail puisse se transformer entièrement en chaleur.

Par conséquent, en l'absence de la source froide, la réserve d'énergie de la source chaude ne peut être utilisée; il est, par exemple, impossible d'utiliser les réserves incommensurables de l'énergie de l'air, des mers, des océans, de la croûte terrestre, etc. S'il était possible de réaliser un moteur à mouvement perpétuel de seconde espèce, alors en transformant en travail les réserves de chaleur dans l'eau des océans, on pourrait faire travailler toutes les usines du monde entier, et seulement après 1000 ans environ la température de l'eau s'abaisserait approximativement de 0,01° *.

Exemple 1. En se basant sur l'impossibilité d'une transformation complète (non compensée) de la chaleur en travail, démontrer que les processus de friction et de détente des gaz dans le vide sont irréversibles.

Solution. Au cours de la friction le travail destiné à surmonter les forces de friction est dépensé pour le chauffage. Du moment que le processus inverse, c'est-à-dire la transformation non compensée de Q en A, est impossible, le processus de friction est lui aussi irréversible.

La diffusion du gaz dans le vide est également irréversible, car la transformation dont l'unique résultat serait la compression du gaz sans changement de son énergie est impossible. En effet, pour la compression un certain travail A est dépensé, et pour que $\Delta U = 0$, il convient en même temps de soustraire Q. Mais pour qu'il ne reste dans le milieu environnant aucune « trace » de déroulement de cette transformation, il faudrait transformer Q de façon non compensée en A, ce qui est impossible.

Exemple 2. Démontrer que:

1) il ne peut y avoir qu'un seul point d'intersection de l'adiabatique avec l'isotherme;

2) lors du passage le long de l'adiabatique, la température varie toujours dans un seul sens.

Solution 1. Si ces deux courbes avaient deux points d'intersection, on aurait un cycle formé par une isotherme et une adiabatique; dans ce cas, le

* Il ne faut pas confondre le moteur à mouvement perpétuel utilisant l'énergie des eaux océaniques aves le moteur exploitant le gradient des températures à la surface et au fond de l'océan.

travail s'accomplirait avec une seule source de chaleur, ce qui est en contradiction avec le second principe.

2. Si la température ne variait pas dans un même sens, une même température pourrait exister en deux points d'une même adiabatique, ce qui est impossible vu tout ce qui vient d'être dit.

Exemple 3. Dans le cycle de Carnot inversé (cycle frigorifique), la chaleur est transférée du réfrigérant dans le réchauffeur aux dépens du travail dépensé. Le rendement d'un tel cycle (coefficient d'effet frigorifique) est défini par la quantité de la chaleur évacuée du réfrigérant par unité de travail dépensé. En 1853, on a proposé (Kelvin) de chauffer les locaux habitables en prélevant la chaleur de l'air froid, et ceci en mettant en jeu le cycle décrit. Montrer l'efficacité d'un tel « chauffage ». Considérer que :

1) l'intervalle de température dans lequel fonctionne la machine à vapeur est égal à 180-40 °C et $\eta = 0{,}66\eta_{\text{théor}}$;

2) la température de l'air dans le local est égale à 20 °C, tandis que celle de l'air en dehors du local est de 10 °C ;

3) la machine à vapeur et la machine frigorifique fonctionnent suivant un cycle de Carnot réversible.

Solution. La machine à vapeur entraînant la machine frigorifique fonctionne avec un rendement

$$\eta_{\text{théor}} = \frac{180-40}{180+273{,}2} = 0{,}309$$

Par conséquent, près d'un tiers de la chaleur amenée dans la machine par la vapeur est transformée en travail, c'est-à-dire que $\eta \approx 0{,}66 \cdot 0{,}309 \approx 0{,}204$, ou 20,4 % de la chaleur développée par le combustible.

Le coefficient d'effet frigorifique d'une machine frigorifique est égal à $(10 + 273{,}2)/(20 - 10) = 28{,}3$. Par conséquent, en y dépensant un travail

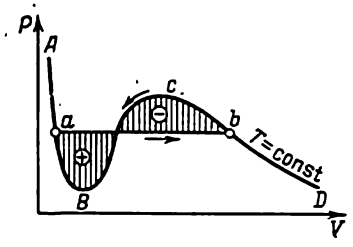


Fig. 23. Isotherme du gaz réel (les aires hachurées sont égales).
Pour l'exemple 4.

mécanique équivalant à 1 cal, on peut transmettre d'un corps froid à un corps chaud 28,3 cal. La première machine transforme en travail $0{,}204Q$ cal ; en dépensant ce travail dans la seconde machine, on transfère de l'air extérieur dans le local $28{,}3 \cdot 0{,}204Q = 5{,}77Q$ cal de chaleur au lieu de Q cal, dont on disposerait lors de la combustion directe du combustible.

Donc, cette méthode est théoriquement même plus avantageuse que la combustion directe du combustible, ce qui donnerait au maximum Q cal, sans parler du chauffage ordinaire, où une énorme quantité de chaleur est emportée dans la cheminée.

Le principe considéré a été pris pour base du « chauffage dynamique » élaboré en 1926 par le professeur V. Mikhelson de l'Académie agricole K. Timiriazev, qui l'a mené jusqu'à l'élaboration d'un projet technique.

Exemple 4. La figure 23 représente l'isotherme théorique *AaBcbD* d'un gaz réel. De quelle manière pourra-t-on, sans recourir à l'expérience, déterminer la position de la droite *ab* correspondant à la pression de la vapeur saturante à la température donnée ?

Solution. Lors du cycle fermé suivant le contour *abcBa* (cycle isothermique réversible) $\oint P\,dV = 0$; par conséquent, l'isobare doit être tracée de manière que les aires hachurées sur la figure 23 soient égales.

§ 2. ENTROPIE

Le premier principe est défini par la constance de la fonction U dans un système isolé. Proposons-nous comme but de calculer la fonction exprimant l'essence du second principe, et notamment, la directivité unilatérale des transformations ayant lieu dans un système isolé. Le changement de la fonction recherchée doit avoir un même signe pour toutes les transformations réelles, c'est-à-dire pour toutes les transformations irréversibles ayant lieu dans des systèmes isolés. Ainsi, à la différence du premier principe, le second principe appliqué aux cycles irréversibles non fermés doit être exprimé par une inégalité.

1. Variation d'entropie dans les transformations réversibles

En considérant toujours comme positive la chaleur obtenue à partir de la source chaude, et comme négative la chaleur cédée à la source froide, on pourra écrire (IV.2) sous la forme

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \quad \text{ou} \quad \sum Q/T = 0 \tag{IV.3}$$

Si l'on divise Q_1 et Q_2 en infiniment petits, (IV.3) aura la forme

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \tag{IV.4}$$

Du moment que l'on peut remplacer n'importe quel cycle par un nombre infiniment grand de cycles infinitésimaux de Carnot (voir fig. 22), (IV.4) est vérifié pour tout cycle réversible. La seule différence est qu'en vertu du caractère non isothermique des processus d'échange de chaleur, il faudra disposer, pour la réalisation d'un cycle réversible arbitraire, d'un nombre infiniment grand de sources chaudes (sur la voie *dab*) et de sources froides (sur la voie *bcd*).

Considérant sur chaque secteur élémentaire d'échange de chaleur T = const, on trouvera que

$$\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0$$

et pour tout le cycle

$$\int_{1\,(dab)}^{2} \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int_{2\,(bcd)}^{1} \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \quad \text{ou} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{IV.5}$$

Par conséquent, la *somme algébrique des chaleurs réduites* $\delta Q/T$ *est nulle pour tout cycle fermé et réversible.*

Il résulte de (IV.5) que conformément à (I.7) la quantité sous le signe somme est une différentielle totale, c'est-à-dire une différentielle de la fonction d'état uniforme. Cette nouvelle fonction fut introduite en thermodynamique par Clausius (1865) et appelée entropie (S, du grec τροπη, « transformation »). Puisque, en vertu des théorèmes de Carnot-Clausius et de Carnot, les raisonnements qui précèdent sont applicables à tout corps et à tout cycle, chaque système a à un état quelconque une valeur bien déterminée et unique de l'entropie exactement de même que la valeur déterminée et unique de P, V, T, U et d'autres propriétés.

L'entropie est donc exprimée par l'équation

$$dS \equiv \delta Q/T \tag{IV.6}$$

C'est la fonction d'état du système définie par le fait que sa différentielle est égale, lors de la transformation d'équilibre élémentaire, au rapport de la quantité infinitésimale de la chaleur communiquée au système à la température thermodynamique du système *.

Il est essentiel que dans (IV.5) et (IV.6) figure la température absolue, alors que dans les équations mentionnées auparavant T peut être remplacé par t. En d'autres termes, l'entropie est liée à la température absolue, et non à la température empirique. $1/T$ *est un facteur intégrant, tandis que la température absolue est un diviseur intégrant pour* δQ.

C'est Shiller N. qui a démontré en 1896 l'existence de l'unique facteur intégrant commun pour tous les corps; ses idées ont été par la suite développées par Carathéodory (1909). Une autre approche de l'entropie et de la température absolue fut donnée dans les recherches de K. Poutilov (1937) (voir [A34]).

Pour le changement fini de système **

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{IV.7}$$

* Il est à mentionner que suivant Carnot, qui s'est fondé pour la construction de la théorie des machines thermiques sur la théorie du phlogistique, l'équation (IV.5) doit être écrite comme suit: $\oint \delta Q = 0$. On pourrait en déduire que le phlogistique est un analogue de l'entropie; conformément à la théorie du phlogistique, si le corps contient à l'état initial une autre réserve de chaleur qu'à l'état final, il faut amener (ou évacuer) une quantité identique de chaleur quel que soit le chemin suivi par la transformation. Bien que ceci ne soit pas juste, on peut dire de la somme des chaleurs en application aux transformations réversibles la même chose que ce que l'on a dit relativement à la somme des chaleurs réduites.

** Si l'on pouvait prouver la dépendance du travail par rapport à la nature de la transformation, par exemple fig. 3 (voir page 29), à condition que $y = P$ et $x = V$, on aurait la possibilité, avec l'introduction de la fonction S, d'illustrer d'une manière évidente la dépendance de la chaleur vis-à-vis de la nature

Pour la transformation isothermique (IV.7) change en

$$\Delta S = Q/T \tag{IV.8}$$

et pour la transformation adiabatique en

$$\Delta S = 0, \quad dS = 0 \tag{IV.9}$$

Il serait prématuré d'affirmer que l'entropie est une fonction cherchée, car pour le moment la liaison entre sa variation et le sens de la transformation n'est pas encore claire.

2. Variation d'entropie dans les transformations irréversibles

Ecrivons (II.3) pour les transformations réversible et irréversible lorsque l'état initial et l'état final coïncident. Du moment que la variation d'énergie dans les deux cas est identique et que le travail dans la transformation irréversible est inférieur au travail dans la transformation réversible (voir pages 21 à 24), la chaleur absorbée par le système lors de la transformation irréversible sera inférieure à celle absorbée lors de la transformation réversible (par contre, la chaleur dégagée sera supérieure). Mais puisque la variation d'entropie du système est la même dans les deux transformations, les équations (IV.5 à 9) changent respectivement en

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \tag{IV.10}$$

$$dS > \delta Q/T \tag{IV.11}$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{IV.12}$$

$$\Delta S > Q/T \tag{IV.13}$$

$$\Delta S > 0, \quad dS > 0 \tag{IV.14}$$

Ainsi, les égalités (IV.5 à 9), qui sont l'expression analytique du second principe pour les différentes transformations réversibles, changent en inégalités (IV.10) à (IV.14) lors du passage aux transformations irréversibles.

---

de la transformation. En effet, si $y = T$ et $x = S$, conformément à (IV.6), la quantité

$$Q = \int_1^2 T\, dS$$

sera proportionnelle à l'aire située sous la courbe de la transformation (dans les coordonnées $T - S$).

De la même manière, l'égalité (IV.2), en vertu de la condition $A_{\text{irrév}} < A_{\text{rév}}$ pour les cycles fermés irréversibles, change en inégalité

$$(Q_1 - Q_2)/Q_1 < (T_1 - T_2)/T_1$$

Dans cette dernière inégalité, contrairement à l'égalité (IV.2), T_1 et T_2 ne sont pas égales aux températures du fluide moteur dans les sections correspondantes d'échange de chaleur.

3. Variation d'entropie comme critère d'équilibre et de spontanéité des transformations

Généralisons les équations (IV.9) et (IV.14) à une transformation quelconque. Pour ceci, il faut isoler le système, c'est-à-dire y inclure une source (des sources) de chaleur. Mais alors la variation d'entropie du système sera constituée par la variation d'entropie de la partie « travaillante » du système (où a lieu la transformation) et la variation d'entropie de la source de chaleur. Ainsi, on aura

$$\Delta S = (\Delta S_{\text{sys.tr}} + \Delta S_{\text{s.ch}}) \geqslant 0 \qquad \text{(IV.15)}$$

c'est-à-dire que *si le système est isolé, son entropie ne change pas, quand des transformations réversibles ont lieu dans un tel système ; elle s'accroît lors des transformations irréversibles.* Quand la transformation irréversible met un système isolé en état d'équilibre, son entropie atteint le maximum. Par conséquent, l'entropie est le critère d'orientation de la transformation ($\Delta S > 0$) et, de cette manière, le critère d'équilibre ($\Delta S = 0$).

La division de toutes les transformations en transformations spontanées et non spontanées dans les conditions données a trouvé ainsi son expression quantitative. Puisque l'inégalité $\Delta S < 0$ sert de critère de l'impossibilité des transformations, *une transformation dont l'évolution dans un système isolé est liée à la diminution de l'entropie ne peut avoir lieu.*

Il est à souligner une fois de plus que la condition $\Delta S \geqslant 0$ qui embrasse tous les cas possibles se rapporte uniquement au système isolé tout entier. Dans certaines parties de celui-ci, des transformations pour lesquelles $\Delta S < 0$ peuvent avoir lieu. Autrement dit, dans un système non isolé, des transformations (aussi bien irréversibles que réversibles) peuvent aussi avoir lieu avec une diminution d'entropie.

Par suite, il convient de distinguer les calculs permettant de définir les valeurs de ΔS dans une transformation quelconque et les calculs permettant de définir la réalisabilité de la transformation. Dans le premier cas, il s'agit de la recherche de ΔS pour une partie seulement du système, et dans le second cas, toujours de ΔS dans un système isolé (qui est un système travaillant uniquement en l'absence d'un échange de chaleur).

Ainsi, le problème posé qui consiste à trouver la fonction exprimant l'orientation unilatérale des transformations ayant lieu dans le système est résolu. L'entropie est la mesure de l'irréversibilité des transformations. Par contre, l'invariabilité de l'entropie lors des transformations réversibles confirme le fait que cette fonction caractérise la non-équivalence des états du système à un moment quelconque de la transformation irréversible : à deux moments quelconques d'une transformation réversible ayant lieu dans un système isolé, les états de ce système sont équivalents du point de vue de la possibilité de changements ultérieurs, car la « capacité de travail » du système ne change pas.

Cette circonstance peut être confirmée de la manière suivante.

Le passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid est irréversible. C'est pourquoi « l'accroissement de la quantité de chaleur » dans le système, ayant lieu à une basse température, est plus irréversible qu'à une haute température. En effet, en utilisant le système où a eu lieu la seconde transformation, en qualité de source chaude, et le système où a eu lieu un changement à une température plus basse, en qualité de source froide (à condition que les deux systèmes soient isolés du milieu extérieur), on pourra réaliser entre eux le cycle de Carnot et obtenir un certain travail. En même temps, la transformation est, les autres conditions étant égales, d'autant plus irréversible que la quantité de chaleur transmise est plus grande, car ce n'est pas seulement la chaleur qui passe du niveau plus élevé au niveau plus bas, mais toutes les formes d'énergie tendent également à être transformées en chaleur dans toute transformation, ce qui est également irréversible. Si l'on compare ces raisonnements avec les expressions qui définissent ΔS, l'affirmation que l'entropie est une mesure d'irréversibilité de la transformation devient évidente.

Dans le cas d'une transformation réversible, on aura T_{max} dans les équations qui relient S, Q et T, car, les autres conditions étant égales, l'action utile sera d'autant plus grande que la température de la source de chaleur est plus élevée. On pourra observer ce phénomène en écrivant (IV.2) sous la forme $\eta = 1 - T_2/T_1$. Dans le cas d'une transformation irréversible, la température sera minimale. Plus la transformation considérée est irréversible (à T_1 et T_2 égales), plus Q_2 sera grande [l'égalité (IV.2) est alors transformée en inégalité], et par conséquent ΔS est aussi plus grand. La chaleur inutilisée peut être utilisée par la diminution de T_2, ce qui est toutefois lié à une dépense de travail.

Il semble que pour la solution des problèmes pratiques la mise en jeu de l'entropie n'est pas justifiée, car dans toutes les expressions relatives aux transformations irréversibles, par exemple dans (IV.13), figurent les signes d'inégalité et, par conséquent, les caractéristiques de la transformation irréversible étant connues, il est impossible de calculer ΔS. Toutefois, il est facile de contourner cette difficulté : pour résoudre le problème du calcul de ΔS, il suffit de se représenter la transformation étudiée comme réversible, autrement dit, il faut la remplacer mentalement par une combinaison de transformations réversibles telles que le système arrive au même état final que lors de son changement réel. Ce procédé donne en réalité la possibilité de calculer ΔS, car pour les transformations réversibles, les signes d'égalité figurent dans les équations de calcul; en même temps la

valeur de ΔS calculée par ce moyen fictif est la variation d'entropie dans la transformation réelle, car la variation d'entropie ne dépend pas de la nature de la transformation. (C'est pourquoi l'impossibilité de réaliser une transformation réversible ne peut être un obstacle pour la mise en jeu du procédé décrit.)

Il est à présent évident pourquoi nous avons introduit la fonction S justement pour les transformations réversibles et pourquoi nous l'avons étendue ensuite aux transformations irréversibles.

Pour conclure examinons le moyen d'argumentation de l'existence de la fonction S, sans faire appel au cycle de Carnot. Lors d'une transformation réversible, la pression est égale à la contre-pression et on peut substituer à la pression extérieure dans l'équation (II.5) sa valeur tirée de l'équation d'état $\varphi(P, V, T) = 0$. C'est pourquoi pour la transformation réversible (II.5) prendra la forme:

$$\delta Q = dU + \varphi(V, T)\, dV$$

d'où

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 \varphi(V, T)\, dV$$

La quantité $\int_1^2 dU$ est fixée pour l'état initial et l'état final donnés. Toutefois, à chaque valeur de V correspond chaque fois une nouvelle valeur de T (qui dépendra de la nature de la transformation), par suite de quoi l'intégration du deuxième terme du second membre de l'équation, et par conséquent de δQ, n'est pas possible (δQ n'est pas une différentielle totale). Evidemment, si l'on examine, par exemple, la transformation isothermique, l'intégration deviendra possible ; il restera une variable dans l'expression sous le signe somme. Mais ceci n'est pas une solution générale, car on impose une restriction.

Donc, pour transformer l'équation du premier principe de la thermodynamique pour une transformation réversible en expression intégrable, il convient d'introduire un facteur intégrant. Déterminons le facteur intégrant dans un cas particulier des plus simples pour le gaz parfait, car ses propriétés (liaison entre P, V et T et relation entre U et les autres paramètres)

$$P = \varphi(V, T) = RT/V \quad \text{et} \quad dU = (\partial U/\partial T)_V\, dT = C_V\, dT$$

peuvent être estimées à partir de la théorie cinétique moléculaire (en l'absence de forces d'interaction, l'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température). Alors (II.5) prendra la forme:

$$\delta Q = C_V\, dT + RT\, d \ln V$$

La division de cette équation par T donne l'expression qui est à intégrer ; en effet, les coefficients des variables dans l'expression

$$\delta Q/T = C_V d \ln T + R d \ln V$$

satisfont à la condition (I.5), car

$$\partial C_V/\partial \ln V = \partial R/\partial \ln T = 0$$

Donc, la quantité $\delta Q/T$ est une différentielle totale, c'est pourquoi la relation (IV.6) est valable, et l'existence de la fonction S pour le gaz parfait est ainsi démontrée.

Pour généraliser (IV.6) à un corps quelconque, on peut faire appel aux théorèmes de Carnot-Clausius et de Carnot, c'est-à-dire reprendre les considérations précédentes, ou, ce qui est plus simple, se servir du raisonnement suivant.

Si le système isolé qui est le siège de la transformation réversible élémentaire est constitué par un gaz parfait et un autre corps quelconque, $\delta Q = \delta Q_{\text{gaz parf}} + \delta Q_{\text{corps}} = 0$. Du moment que $dS_{\text{gaz parf}} = \delta Q_{\text{gaz parf}}/T$, alors $T\, dS_{\text{gaz parf}} + \delta Q_{\text{corps}} = 0$ et $dS_{\text{gaz parf}} = -\delta Q_{\text{corps}}/T$.

Par conséquent, la quantité $\delta Q_{\text{corps}}/T$ est également une différentielle totale, c'est-à-dire que

$$dS_{\text{corps}} = \delta Q_{\text{corps}}/T$$

Ainsi, l'existence de la fonction S est démontrée pour un corps quelconque.

Est-ce à dire que le second principe est la conséquence du premier ? Bien entendu, non, parce que les démonstrations citées nécessitent l'introduction de la notion de réversibilité et d'irréversibilité des transformations. La démonstration de l'accroissement de l'entropie lors des transformations irréversibles dans un système isolé, et ceci est notamment l'essence du second principe, ne peut être donnée qu'à l'aide de raisonnements qui ne découlent pas du premier principe.

Si la méthode exposée d'introduction de la fonction S a l'avantage d'être simple et évidente, la méthode exposée aux pages 86 à 89, 92 à 94 permet d'introduire la fonction S sans recourir aux raisonnements relatifs aux propriétés d'un corps concret. Ceci justifie la mise en jeu des équations générales déduites ci-dessous pour la recherche des propriétés du gaz parfait (voir page 137).

Exemple 5. Peut-on mettre un signe d'égalité entre les transformations adiabatique et isentropique?

Solution. Non, car ces deux termes ne correspondent à une même transformation que si l'évolution de celle-ci est réversible [comparer les expressions (IV.6) et (IV.11)].

Exemple 6. Par la grandeur T dans les expressions donnant la variation d'entropie dans les transformations irréversibles on entend généralement non

pas la température du système, mais la température de la source de chaleur. En quoi consiste la commodité d'une telle substitution? Peut-elle entraîner l'« égalisation » des inégalités respectives, par exemple de l'inégalité (IV.13)?

Solution. La commodité d'une telle substitution réside dans le fait que pour un échange de chaleur irréversible la valeur de la température du système devient indéterminée. En même temps, cette substitution ne peut aboutir à des altérations, car les inégalités à l'aide desquelles est exprimé ΔS du système lors des transformations irréversibles se renforcent lors de la substitution à $T_{\text{sys.tr}}$ de $T_{\text{s.ch}}$. En effet, quand le système reçoit de la chaleur, la valeur de la température dans le dénominateur du deuxième membre des inégalités augmente ; mais du moment que Q est inférieur à zéro, le deuxième membre de l'inégalité diminuera de nouveau algébriquement lors de l'émission de la chaleur, bien que $T_{\text{s.ch}} > T_{\text{sys.tr}}$.

Exemple 7. Soient deux morceaux de métal. Montrer qu'à leur contact, le processus d'égalisation de leurs températures est irréversible.

Solution. Formons avec les métaux A et B en contact un système fermé en les incorporant dans une enveloppe adiabatique. Comme au cours du processus d'échange de chaleur la température varie constamment, on divise le processus en une série de processus élémentaires. Si chacun d'eux était réversible, la somme

$$dS = -\delta Q/T_A + \delta Q/T_B$$

serait nulle (on suppose que la température reste constante dans chaque processus élémentaire). En réalité, du moment que $T_A > T_B$, on a $dS > 0$. La sommation sur tout le processus donne $\Delta S > 0$. Par conséquent, le processus est irréversible.

4. Relation entre l'entropie et les autres paramètres thermodynamiques et quelques relations entre les fonctions dérivées

Pour pouvoir résoudre les problèmes concrets liés à l'application de l'entropie, il convient de déterminer la relation entre l'entropie et les autres paramètres thermodynamiques.

Bornons-nous seulement à quelques équations.

Combinée avec (II.5) et (II.12) l'équation (IV.6) donne les équations

$$dU = T\,dS - P\,dV \tag{IV.16}$$

$$dH = T\,dS + V\,dP \tag{IV.17}$$

qui peuvent servir de formulation mathématique reliant les deux principes de la thermodynamique. Elles sont, de même que (II.5) et (II.12), valables pour tout corps, mais, contrairement à ces dernières, uniquement pour les transformations réversibles.

En appliquant l'équation (I.8) à la dépendance fonctionnelle $\varphi(T, V, S) = 0$, on aura

$$(\partial T/\partial V)_S\,(\partial V/\partial S)_T\,(\partial S/\partial T)_V = -1$$

En combinant cette dernière avec l'équation

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$$

qui est obtenue à partir de (IV.16) en vertu de la relation (I.5), on trouve après transformation

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V \tag{IV.18}$$

De la même manière, à partir de (I.8) exprimant la dépendance $\varphi(T, P, S) = 0$ et à partir de la relation (I.5) appliquée à (IV.17), on aura

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P \qquad \text{(IV.19)}$$

Enfin, à partir des équations (III.9), (III.10) et (IV.6), on calcule la variation d'entropie en fonction de la température dans la transformation isochore

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T \qquad \text{(IV.20)}$$

et la transformation isobare

$$(\partial S/\partial T)_P = C_P/T \qquad \text{(IV.21)}$$

Les deux dernières équations sont pratiquement les cas particuliers les plus importants de la relation générale (voir également ch. VII, § 4)

$$T\,dS = C\,dT \qquad \text{(IV.22)}$$

En mettant en jeu les relations trouvées, on peut déduire une série d'équations générales reliant les différents paramètres thermodynamiques.

Pour conclure, présentons encore deux équations:

$$(\partial H/\partial P)_T = -T\,(\partial V/\partial T)_P + V \qquad \text{(IV.23)}$$

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T\,(\partial^2 V/\partial T^2)_P \qquad \text{(IV.24)}$$

La première d'entre elles est obtenue par dérivation de l'équation (IV.17) avec utilisation ultérieure de (IV.19), la deuxième, par dérivation de (IV.21) avec, ensuite, la mise en jeu de cette même équation.

Exemple 8. Calculer ΔS pour la transformation de cristallisation du benzène à 1) $t = 5$ et 2) $t = -5$ si $(\Delta H_{fus})_{278} = 2370$, $(C_P)^{l}_{C_6H_6} = 30{,}3$ et $(C_P)^{c}_{C_6H_6} = 29{,}3$.

Solution. 1. Puisque la transformation est réversible, on calcule à l'aide de l'équation (IV.8)

$$\Delta S_{C_6H_6} = (S^{c}_{C_6H_6})_{278} - (S^{l}_{C_6H_6})_{278} = -\Delta H_{fus}/T_{fus} = -2370 : 278{,}2 = -8{,}52$$

c'est-à-dire que l'entropie du benzène cristallin est inférieure à l'entropie du benzène liquide de 8,52 u.e. *. Il serait erroné de déclarer la transformation donnée impossible parce qu'ici $\Delta S < 0$, puisque le système n'est pas isolé.

Si l'on isole le système après y avoir inclus une source de chaleur, alors $\Delta S = \Delta S_{C_6H_6} + \Delta S_{s.ch} = -8{,}52 + (2\,370 : 278{,}2) = 0$, ce qu'il fallait attendre, car la transformation est réversible.

2. Vu qu'il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre le benzène liquide surfondu et le benzène cristallin, la seconde transformation est irréversible, c'est-à-dire qu'ici il ne faut pas faire le calcul d'après (IV.8) : dans ce cas $\Delta S > (-2360$ **$: 268{,}2)$. Pour le calcul de ΔS, il faut réaliser mentalement la transformation d'une manière réversible, c'est-à-dire d'une façon infiniment

* Unités de mesure de l'entropie, c'est-à-dire cal/(mole·K).

** Il est facile d'évaluer cette grandeur à l'aide de l'équation (III. 34).

lente (sous P = const) et de manière qu'à chaque moment la température du fluide (benzène) coïncide avec celle de la source de chaleur, ou plus précisément qu'elle en diffère d'une valeur infinitésimale. Tout d'abord, on réalisera le chauffage réversible du benzène liquide de —5 à +5 °C. Pour ce faire, on le mettra en contact avec la source de chaleur ou en contact successif avec un assez grand nombre de sources de chaleur à condition que la température de chaque source soit supérieure à celle de la source précédente d'une valeur infinitésimale. Ensuite, on réalisera la cristallisation du benzène (à $t = +5$ cette transformation est réversible) et, enfin, on refroidira de façon réversible le benzène cristallin qui s'est formé jusqu'à $t = -5$. La variation sommaire de l'entropie aux trois stades donnera évidemment la grandeur cherchée.

On pourra représenter tout ce qui a été dit ci-dessus sous forme de schéma :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_6\,(l,\ t=-5) & \xrightarrow{\Delta S=?} & C_6H_6\,(c,\ t=-5) \\ \downarrow \Delta S_1 & & \uparrow \Delta S_3 \\ C_6H_6\,(l,\ t=+5) & \xrightarrow{\Delta S_2} & C_6H_6\,(c,\ t=+5) \end{array}$$

En vertu de (IV.21) et des données qui figurent dans l'hypothèse de cet exemple, on aura :

$$\Delta S_1 = \int_{268,2}^{278,2} 30,3\,\frac{dT}{T} = 1,11$$

$\Delta S_2 = -8,52$ (voir la solution du problème précédent)

$$\Delta S_3 = \int_{278,2}^{268,2} 29,3\,\frac{dT}{T} = -1,07$$

Par conséquent, $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -8,48$.

Pour faire la conclusion sur la possibilité de l'évolution de cette transformation, il convient d'isoler le système, alors $\Delta S = -8,48 + (2360 : 268,2) = 0,31$, c'est-à-dire que $\Delta S > 0$; il fallait s'y attendre, car la transformation examinée est irréversible.

Exemple 9. Calculer la variation d'entropie dans la transformation $Ag + {}^1/_2Cl_2\,(g) = AgCl$ si $P = 1$ et $t = 25$.

Solution. On trouve dans le *Tableau 1* (page 50) que $\Delta H_{298} = -30\,730$. La transformation examinée étant irréversible, $\Delta S > -30\,730 : 298,2$. Si l'on réalise cette réaction dans la pile galvanique placée dans un thermostat et où la température et la pression sont maintenues invariables, et si la f.é.m. de la pile E est compensée par la f.é.m. provenant de l'extérieur, la transformation sera pratiquement réversible. En même temps, un travail $A'_{max} = nE\mathfrak{F}$ sera accompli, et l'effet thermique Q sera, conformément à (IV.8), égal à $T\Delta S$. Il est évident que

$$\Delta U = Q - A_{max} = Q - (P\,\Delta V + A'_{max})$$

ou

$$Q = \Delta H + A'_{max} = \Delta H + nE\mathfrak{F}$$

En portant dans cette dernière équation les valeurs de ΔH_{298} (la variation d'enthalpie ne dépend pas de la voie de la transformation et sera donc identique aussi bien dans la transformation irréversible que dans la transformation réversible), $n = 1$, $E_{298} = 1,1362$ V et $\mathfrak{F} = 23\,062$ (nombre de Faraday converti en calories), on aura $Q = 30\,730 + 1 \cdot 1,1362 \cdot 23\,062 = -4526$.

Par conséquent, $\Delta S = -4526 : 298,2 = -15,18$.

La variation d'entropie d'un système isolé tout entier (c'est-à-dire le système réagissant plus le thermostat) sera, dans la transformation réelle, égale à $\Delta S = -15{,}18 + 30\,720 : 298{,}2 = 87{,}84$, ce qui confirme l'irréversibilité de la transformation.

Nota. Voir également les exemples 5 et 7 ch. VI (pages 141, 142).

§ 3. ARGUMENTATION DU SECOND PRINCIPE

1. Probabilité thermodynamique d'un état

Un même *macroétat* du système, c'est-à-dire l'état défini par les paramètres thermodynamiques, peut exister (à condition que l'énergie moyenne soit constante) pour une répartition différente de l'énergie entre les molécules isolées, en d'autres termes, il est réalisé par un très grand nombre de *microétats.*

Le nombre de microétats qui réalisent le macroétat considéré est dit probabilité thermodynamique. Contrairement à la probabilité mathématique qui par définition (rapport du nombre de cas favorisant l'événement en question au nombre de cas équiprobables) varie dans les limites de zéro à l'unité, la probabilité thermodynamique est toujours supérieure à l'unité et généralement elle représente une grandeur considérable. Il est évident que la probabilité mathématique d'un état est égale au rapport de la probabilité thermodynamique d'un état au nombre total de microétats possibles dont l'énergie est identique.

On considérera tous les microétats comme équiprobables. Ceci signifie que lors d'un examen assez prolongé du système soumis à des conditions macroscopiques déterminées invariables (température, pression, etc.), la probabilité de le trouver dans un microétat déterminé est égale pour tous les microétats possibles. Autrement dit, le système doit, avec le temps, passer par tous les microétats correspondant au macroétat donné.

2. Espace des phases

L'état de chaque molécule est défini par trois composantes de la position (trois axes de coordonnées spatiales x, y, z) et trois composantes du mouvement (trois axes de référence de la vitesse du mouvement ou de l'impulsion, c'est-à-dire les produits de la masse par le vecteur vitesse mv_x, mv_y, mv_z). Il peut donc être représenté dans un « espace » à six dimensions, qui est dit *espace des phases.* C'est l'espace des coordonnées et des impulsions, dont l'ensemble caractérise à fond l'état du système à un moment quelconque (contrairement à l'espace réel il peut avoir un nombre quelconque de dimensions).

Divisons l'espace des phases en un certain nombre de cellules d'arêtes dx, dy, dz, $d(mv_x)$, $d(mv_y)$, $d(mv_z)$. Le « volume » d'une cellule est égal à $dx \cdot dy \cdot dz \cdot d(mv_x) \cdot d(mv_y) \cdot d(mv_z)$. Dans la cellule

considérée de l'espace des phases se trouvent les molécules, dont les coordonnées sont comprises dans les limites de x à $x + dx$, de y à $y + dy$, etc. Maintenant il devient possible de répartir toutes les molécules du système selon les valeurs de leurs coordonnées dans les cellules correspondantes de l'espace des phases, et la répartition des molécules permet à son tour de déterminer le nombre de microétats correspondant au macroétat donné, c'est-à-dire la probabilité thermodynamique.

Autrement dit, on considère que le caractère de la répartition des molécules à l'intérieur de la cellule donnée ne crée pas un nouveau microétat.

Donc, pour trouver la probabilité thermodynamique d'un état, il convient de calculer le nombre de combinaisons à l'aide desquelles peut être réalisée la répartition spatiale donnée. Cette valeur est définie par le nombre de permutations entre les particules disponibles. S'il y a dans le système examiné N molécules, le nombre total de permutations sera $N!$. De ce nombre il faut exclure les permutations qui ne donnent pas de nouveaux microétats, c'est-à-dire qui aboutissent au déplacement des molécules à l'intérieur de chaque cellule de l'espace des phases. Il y aura $N_i!$ permutations de ce genre, où N_i est le nombre de molécules dans l'i-ème cellule. On peut démontrer que la probabilité thermodynamique

$$w = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\ldots} \tag{IV.25}$$

où

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \ldots$$

Pour obtenir un nouveau macroétat, il faudra modifier la répartition spatiale, c'est-à-dire changer le caractère de l'arrangement des molécules dans l'espace des phases.

Exemple 10. Trouver la probabilité thermodynamique pour un système constitué par 10 molécules. Leur répartition de phase est conventionnellement

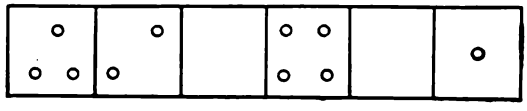


Fig. 24. Illustration schématique de la répartition de phase. Pour l'exemple 10.

représentée sur la figure 24, où chaque rectangle correspond à la cellule de l'espace des phases, et chaque cercle à une molécule.

Solution. Conformément à (IV.25)

$$w = \frac{10!}{3!2!4!1!} = 12\,600$$

Par conséquent, le macroétat donné correspond à 12 600 microétats différents, c'est-à-dire que le système considéré à dix molécules peut être réalisé par

12 600 moyens. Une augmentation aussi insignifiante de l'« ordre » que, par exemple, le passage d'une molécule de la quatrième cellule de l'espace des phases dans la cinquième, entraîne une augmentation de la probabilité thermodynamique de 4 fois.

3. Liaison de l'entropie avec la probabilité thermodynamique

Tout ce qui a été dit ci-dessus donne la possibilité d'établir une liaison entre l'entropie et la probabilité thermodynamique. D'une part, les transformations qui ont lieu dans un système isolé sont accompagnées d'un accroissement de l'entropie, d'autre part, toutes les transformations naturelles sont caractérisées par le passage du système d'un état moins probable à un état plus probable, c'est-à-dire par le passage graduel à l'état d'équilibre, par conséquent, par l'égalisation des « niveaux » des microétats. Ceci correspond à l'accroissement de la probabilité thermodynamique; l'augmentation de w conformément à l'équation (IV.25) ne peut être réalisée que par diminution du dénominateur de l'équation (comme le système est isolé, $N = \text{const}$). Quant à lui, le dénominateur diminuera à mesure que la répartition des molécules par cellules de l'espace des phases sera de plus en plus régulière et à la limite, où $N_1 = N_2 = N_3 = \ldots$, il atteindra une valeur minimale, par suite de quoi toute la fraction, et donc la probabilité thermodynamique, deviendra maximale. L'état d'équilibre correspond à la valeur maximale de la probabilité thermodynamique. C'est pourquoi plus w est grand, plus la réalisation d'un état donné sera facile.

Pour une transformation réversible la probabilité de l'état initial coïncide avec la probabilité de l'état final et d'un état intermédiaire quelconque, car ils sont tous équilibrés et correspondent à une probabilité identique (maximale). C'est pourquoi les transformations réversibles ne sont pas accompagnées d'une variation d'entropie. Mais cette conclusion n'est vraie que pour les systèmes adiabatiques ou isolés. Si, par contre, la transformation (même réversible) est liée avec un échange de chaleur, la variation d'entropie aura lieu, car la réception ou la transmission de chaleur engendre un « désordre »; ainsi la détermination de ΔS en fonction de Q devient possible.

Quel est le caractère de la dépendance de l'entropie par rapport à la probabilité thermodynamique? Comme propriété extensive, l'entropie est additive * pour les systèmes indépendants. Donc, l'entropie S du système constitué par deux systèmes indépendants l'un de l'autre d'entropies S_1 et S_2 est égale à

$$S = S_1 + S_2$$

* L'entropie de la solution ou du composé chimique se distingue de la somme des entropies des parties constitutives (respectivement de la variation d entropie dans le processus de dissolution ou d'interaction chimique).

ou

$$\varphi(w_{1+2}) = \varphi(w_1) + \varphi(w_2)$$

où w_{1+2} est la probabilité pour que le système 1 ait une entropie S_1 et qu'en même temps le système 2 ait une entropie S_2.

La probabilité d'un événement compliqué est égale au produit des probabilités des événements simples indépendants l'un de l'autre *. C'est pourquoi pour les systèmes indépendants, on aura l'égalité

$$w_{1+2} = w_1 w_2$$

Mais étant donné que $S = \varphi(w)$, la comparaison des deux dernières équations donne $S = \text{const} \ln w$ **. Le coefficient de proportionnalité est dans cette équation égal à la constante de Boltzmann $k = R/N_A$ [N_A est le nombre d'Avogadro (voir ch. VI, exemple 6)], c'est pourquoi

$$S = k \ln w \qquad \text{(IV.26)}$$

C'est l'*équation de Boltzmann* (1887). On y reviendra au chapitre XIII (page 466) ***.

---

* Ce théorème peut être illustré par le simple exemple qui suit. La probabilité d'extraire simultanément 2 boules rouges de deux récipients, dont chacun contient 9 boules blanches et 1 boule rouge, est égale à 1/100, c'est-à-dire au produit des probabilités d'extraction de chacun des récipients d'une boule rouge (1/10·1/10), à condition que l'extraction de toute boule soit équiprobable.

** Cette relation peut être vérifiée de la manière suivante. Comme $w_{1+2} = w_1 \cdot w_2$, on a

$$\varphi(w_1) + \varphi(w_2) = \varphi(w_1 \cdot w_2)$$

Prenons les dérivées partielles de cette dernière expression en w_1 et w_2; alors on aura respectivement

$$\varphi'(w_1) = \varphi'(w_1 \cdot w_2)\, w_2 \quad \text{et} \quad \varphi'(w_2) = \varphi'(w_1 \cdot w_2)\, w_1$$

La division de la première de ces équations par la seconde donne

$$\frac{\varphi'(w_1)}{\varphi'(w_2)} = \frac{w_2}{w_1} \quad \text{ou} \quad \varphi'(w_1) w_1 = \varphi'(w_2) w_2$$

ou enfin sous forme générale

$$w\varphi'(w) = \text{const}$$

En intégrant cette dernière équation, on aura

$$\varphi(w) = \text{const} \ln w$$

*** Les valeurs absolues des entropies étant connues (voir ch. XIII), on peut également estimer l'échelle des valeurs de w pour les systèmes de dimensions habituelles. Ainsi, pour l'hydrogène on aura conformément à l'équation (IV. 26) et au *Tableau 19* (page 474)

$$\lg w = 31{,}195 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} / 1{,}987 \cdot 2{,}303 \approx 10^{25},$$

c'est-à-dire que $w \approx 10^{10^{25}}$

La notion d'entropie, qui présente une grande difficulté pour l'étudiant sous l'optique d'une interprétation ordinaire du second principe de la thermodynamique, est bien plus claire lors de son interprétation statistique ; le sens véritable du second principe apparaît notamment dans les formulations statistiques. L'utilité de la méthode statistique est évidente, car l'entropie est liée à la chaleur et à la température, qui doivent leur existence à la structure corpusculaire de la matière. L'argumentation statistique du second principe a été donnée dans les ouvrages de L. Boltzmann, N. Pirogov, M. Smoloukhovski, etc.

La nature statistique du second principe permet de conclure que l'augmentation de l'entropie ne reflète que les voies les plus probables de l'évolution des transformations. Quelque minime que soit la probabilité d'une transformation quelconque, elle doit avoir lieu un jour ou l'autre, si le phénomène est observé assez longtemps. Autrement dit, la diminution de l'entropie n'est pas impossible, mais seulement peu probable. Ainsi donc, l'irréversibilité et par suite l'affirmation selon laquelle une diminution spontanée de l'entropie dans les systèmes adiabatiquement fermés est impossible, perdent leur valeur absolue, et le second principe de la thermodynamique se présente comme une loi de probabilité. C'est de cette manière qu'il se distingue du premier principe, qui est absolu.

4. Fluctuations

Si le nombre de particules est élevé, on aura toujours des écarts de leur quantité (en unité de volume) par rapport à la valeur moyenne, qui aboutissent à des variations dans les propriétés du système. Par suite du mouvement chaotique des particules, cette inégalité du nombre de molécules dans les parties égales du volume total du système varie constamment. C'est pourquoi toutes les grandeurs statistiques telles que densité, concentration des solutions, pression, température, etc., sont soumises à des écarts fortuits spontanés par rapport à une certaine valeur moyenne, à l'aide de laquelle on opère généralement. Ces écarts portent le nom de *fluctuations*. C'est par elles que l'on explique des phénomènes tels que la couleur du ciel, partiellement la couleur bleue de la mer, l'opalescence au point critique, etc.

L'importance pratique des fluctuations est extraordinairement grande. Elles conditionnent le caractère graduel des changements. Sans elles, des phénomènes tels que, par exemple, la cristallisation, la formation de la brume et beaucoup d'autres encore se produiraient d'une manière tout à fait différente.

Il est bien évident que le rôle des fluctuations est particulièrement grand pour les systèmes de dimensions minimes. Ainsi, selon les calculs de Smoloukhovski, si le temps de compactage spontané

de l'air de 1 % pour le volume de rayon de 1 cm est égal à $10^{10^{14}}$s, il constitue en tout 1 s pour $r = 10^{-5}$ cm.

Les fluctuations rendent impossible la mesure d'une grandeur quelconque avec un haut degré de précision. Ainsi donc, pour que l'on puisse déceler un courant dans un circuit, son intensité doit être supérieure à la fluctuation de l'intensité de courant. Actuellement seuls les appareils électriques possèdent un degré de précision tel que les fluctuations influent sur leur fonctionnement (« glissement du zéro » du galvanomètre, effet de grenaille dans la cellule photoélectrique, etc.).

Le *mouvement brownien* peut servir d'exemple classique de la formation des fluctuations, c'est-à-dire de l'apparition dans les systèmes d'équilibre de transformations ayant lieu avec un décroissement d'entropie. Ce mouvement est dû à ce que la somme des impulsions engendrées par les chocs des molécules du milieu contre la surface d'une petite particule n'est pas nulle et que sa grandeur et son signe changent d'une manière chaotique à chaque moment, provoquant le mouvement des particules de bas en haut en dépit de la force de pesanteur et en contradiction avec le second principe (dans ses formulations non statistiques), car le mouvement brownien a lieu dans un milieu où l'équilibre thermique s'est déjà établi. Ce genre de contradiction entre les faits et la théorie disparaît lorsqu'on fait appel à l'argumentation statistique du second principe de la thermodynamique.

Etant donné que dans les systèmes réels le nombre de particules est très grand, les fluctuations elles-mêmes et les écarts qu'elles entraînent par rapport à l'allure de transformation conforme aux lois thermodynamiques seront minimes. C'est pourquoi pour les systèmes ordinaires, le sens le plus probable de la transformation coïncide avec son sens réel. Autrement dit, l'événement revêt un caractère inévitable. Par conséquent, la cause de l'irréversibilité des transformations est le très grand nombre de particules dans les systèmes ordinaires. Les phénomènes qui ont lieu à la limite des macro- et microsystèmes (systèmes de haute dispersité) sont déjà en grande partie réversibles.

Toutefois, pour les systèmes constitués par quelques particules, les notions thermodynamiques, étant statistiques, perdent leur sens. On ne peut pas, par exemple, parler de la pression ou de l'entropie d'une seule molécule. Pour de semblables « systèmes », la différence entre l'ordre et le désordre, et par conséquent entre la chaleur et le travail, disparaît. La loi de l'accroissement de l'entropie perd aussi son sens pour la même raison. Par contre, avec l'augmentation du nombre de particules, c'est-à dire avec le passage aux systèmes ordinaires, « le plus probable » devient « certain ». En d'autres mots, pour les microsystèmes, le caractère statistique du second principe revient au premier plan, tandis que pour les systèmes ordi-

naires c'est son contenu, défini par les formulations données dans la division précédente, qui passe au premier plan.

Exemple 11. Les fluctuations ne sont-elles pas en contradiction avec l'impossibilité de réaliser un moteur à mouvement perpétuel?

Solution. Il est impossible d'utiliser les fluctuations pour la construction d'un moteur à mouvement perpétuel (de deuxième espèce, car il s'agit d'une transformation isothermique). Si la « micromachine » supposée était mobile au point d'éprouver l'action des fluctuations dans le fluide moteur, le mécanisme lui-même serait exposé aux fluctuations à cause de la nature moléculaire. Les fluctuations vont agir de façon aléatoire soit dans un sens, soit dans l'autre, c'est-à-dire que les fluctuations dans les dispositifs ne concorderont aucunement avec les fluctuations dans le fluide moteur. Par conséquent, l'impossibilité d'un moteur à mouvement perpétuel de deuxième espèce est aussi confirmée en cas d'examen statistique des systèmes physiques.

5. Inconsistance de la « théorie de la mort thermique » de l'Univers

Le premier principe de la thermodynamique est applicable non seulement aux systèmes finis, mais à tous les systèmes aussi petits et aussi grands que l'on veut; pour sa part, le second principe est limité aussi bien « d'en bas » que « d'en haut ». De même qu'il est impossible d'appliquer le principe de l'accroissement de l'entropie aux microsystèmes, il est impossible de l'étendre aux transformations à échelle cosmique.

L'application à l'Univers des notions thermodynamiques dont on se sert dans le principe de l'accroissement de l'entropie est dépourvue de fondement. L'extrapolation du second principe à l'Univers part d'une hypothèse erronée que l'Univers est fini. On ne peut pas considérer l'Univers comme « système isolé », il ne faut pas réduire l'entropie de l'Univers à la somme des entropies de ses parties isolées. Il ne faut jamais oublier la diversité infinie des conditions d'existence des corps matériels dans les espaces illimités de l'Univers (des densités suprabasses et des températures suprabasses aux vitesses et aux champs de gravitation énormes, conditions dans lesquelles les transformations peuvent avoir lieu d'une manière réversible, mais non infiniment lente). Le second principe est une généralisation de faits observés durant des intervalles de temps qu'on ne saurait en aucun cas comparer avec les périodes durant lesquelles les systèmes cosmiques prennent naissance, se développent et périssent et pour cette raison son application inconditionnée à l'Univers illimité est absolument dénuée de fondements. C'est que « ...toute vérité, si on la rend « exorbitante »..., si on l'exagère, si on l'étend au-delà des limites de son application réelle, peut être poussée à l'absurde, et, dans ces conditions, se change même infailliblement en absurdité » *.

* V. Lénine, *Œuvres*, Paris-Moscou, t. 31, p. 58.

Considérer que l'entropie de l'Univers tend vers le maximum revient à supposer qu'au fur et à mesure de l'évolution des transformations leur force motrice s'épuisera et qu'en fin de compte les transformations dans l'Univers prendront fin, c'est-à dire que la mort thermique aura lieu. L'absurdité et le caractère non scientifique de cette théorie sont évidents : elle implique l'idée de la destructibilité absolue de certaines formes du mouvement de la matière.

Ainsi, en étendant de manière abusive le second principe de la thermodynamique, on aboutit à la théorie idéaliste de la « mort thermique », qui nie l'éternité du mouvement de la matière et par suite la loi de conservation et de transformation de l'énergie. La conception de la mort thermique nous oblige non seulement à admettre que la matière tend vers un état dépourvu de mouvement, mais aussi que l'Univers est né à la suite d'un certain acte créateur qui engendra aussi bien l'Univers que la différence des entropies et des températures dans ses parties différentes. Il va sans dire que cette thèse métaphysique sur un début et une fin absolus de l'Univers est antiscientifique et incompatible avec le matérialisme dialectique.

Engels a soumis le caractère arbitraire et illusoire de la « théorie de la mort thermique » de l'Univers à une critique perspicace. Après avoir dénoncé l'inconsistance de cette « théorie » réactionnaire Engels entreprit d'éclaircir comment la chaleur diffusée se transforme en différentes formes d'énergie. Soulignant le caractère qualitativement indestructible du mouvement, Engels en est venu à la conclusion que des transformations « inverses » sont inévitables. Boltzmann est aussi parvenu à cette conclusion par la suite ; « l'hypothèse de fluctuations » qu'il a proposée se présente comme une illustration simplifiée de la thèse d'Engels. La science moderne, qui a découvert les transformations intranucléaires, les transformations des particules du champ en particules de la matière, de l'énergie de rayonnement en énergie des charges électriques, la formation à partir de la matière interstellaire diffuse d'étoiles et d'associations stellaires, démontre l'existence dans l'Univers de transformations aboutissant à la diminution de l'entropie.

Le caractère antiscientifique de la théorie de la mort thermique de l'Univers est également mis en lumière par la thermodynamique relativiste (thermodynamique liée à la théorie générale de la relativité) : pour les systèmes suffisamment grands (pas obligatoirement infiniment grands!) se trouvant dans un champ de gravitation non stationnaire, l'accroissement de l'entropie n'aboutit pas à l'établissement d'un équilibre, car l'entropie s'accroît, mais elle ne tend pas vers un maximum quelconque (voir par exemple [A24]).

CHAPITRE V

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES ET CHIMIQUE ET CONDITIONS GÉNÉRALES D'ÉQUILIBRE

§ 1. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

Généralement l'équation (IV.16) réunissant les deux premiers principes de la thermodynamique peut être écrite sous la forme

$$T\,dS = dU + \delta A_{\max} \quad \text{ou} \quad -(P\,dV + \delta A'_{\max}) = dU - T\,dS \tag{V.1}$$

d'où

$$\delta A'_{\max} = -dU + T\,dS - P\,dV \tag{V.2}$$

où $\delta A'_{\max}$ est le *travail utile maximal* *, $P\,dV$ le travail dépensé pour la dilatation (compression) et nécessaire pour le maintien de la pression P dans le système à l'instant donné.

L'équation (V.2) permet de conclure à la présence des *fonctions caractéristiques* ** *d'état du système, dont la décroissance, dans une transformation réversible se déroulant à la constance d'un couple déterminé de paramètres thermodynamiques, est égale au travail utile maximal.* Par analogie avec la mécanique, où le travail des forces agissant constamment est également défini par la différence de potentiel de ces forces indépendante de la voie à l'état initial et à l'état final du système, ces fonctions sont dites *potentiels thermodynamiques.* Selon les conditions de la transformation, on distingue quatre potentiels thermodynamiques.

1) Pour V, S = const, l'équation (V.2) prendra la forme

$$\delta A'_{\max} = -dU \quad \text{ou} \quad -\Delta U = A'_{\max} \tag{V.3}$$

c'est-à-dire que l'énergie est un potentiel isochore-isentropique.

2) Pour P, S = const, on trouve de l'équation (V.2)

$$\delta A'_{\max} = -d\,(U + PV)$$

d'où conformément à l'équation (II.10)

$$\delta A'_{\max} = -dH \quad \text{et} \quad -\Delta H = A'_{\max} \tag{V.4}$$

c'est-à-dire que l'enthalpie est un potentiel isobare-isentropique.

---

* Voir remarque à la page 38.

** Voir l'explication de ce terme à la page 117.

Selon le critère général (constance de S), les fonctions U et H sont parfois dites potentiels isentropiques.

Il ne découle point des équations (V.3) et (V.4) que les quantités ΔU et ΔH, qui au chapitre III avaient les valeurs d'effets thermiques, ont acquis dans ce chapitre la valeur du travail, car les effets thermiques sont respectivement égaux à $\Delta U_{V,T}$ et $\Delta H_{P\,T}$, alors que le travail utile maximal (avec le signe opposé) est respectivement égal à $\Delta U_{V,S}$ et $\Delta H_{P,S}$.

3) Pour V, T = const, l'équation (V.2) prendra la forme :

$$\delta A'_{\max} = -d\,(U - TS)$$

La quantité $(U - TS)$ est une propriété du système ; elle s'appelle *énergie de Helmholtz* ou *potentiel isochore-isothermique* (par abréviation *isochore*). Cette fonction désignée par F fut introduite par Helmholtz en 1882. Il résulte de l'expression

$$F \equiv U - TS \tag{V.5}$$

l'égalité qui explique le sens de cette fonction : à V, T = const

$$\delta A'_{\max} = -dF \quad \text{ou} \quad -\Delta F = A'_{\max} \tag{V.6}$$

Il est évident que

$$\Delta F_{V,T} = \Delta U_{V,T} - (T\,\Delta S)_{V,T} \quad \text{ou}$$
$$-\Delta U_{V,T} = (A'_{\max})_{V,T} - (Q_{\text{min}})_{V,T} \tag{V.7}$$

où $\Delta U_{V,T}$ est l'effet thermique de la transformation isochore, c'est-à-dire la chaleur de la transformation isochore-isothermique irréversible ; $(T\,\Delta S)_{V,T} = (Q_{\text{min}})_{V,T}$ la chaleur de la transformation isochore-isothermique réversible.

Cette dernière quantité est égale à la chaleur qui est absorbée du thermostat (lors de la transformation endothermique réversible) ou dégagée dans le thermostat (lors de la transformation exothermique réversible) et à l'aide de laquelle on maintient la constance de la température.

Conformément à (V.5) et à (V.1), la variation de potentiel isochore est généralement traduite par l'équation

$$dF = -\delta A_{\max} - S\,dT = -(P\,dV + \delta A'_{\max}) - S\,dT \tag{V.8}$$

d'où à T, V = const il découle (V.6).

A l'aide de l'équation (V.8), on peut évaluer la variation d'énergie de Helmholtz en fonction de la température et du volume. Ainsi donc, en l'absence du travail non mécanique $\delta A'_{\max}$

$$(\partial F/\partial T)_V = -S \tag{V.9}$$

et

$$(\partial F/\partial V)_T = -P \tag{V.10}$$

En combinant (V.5) avec (V.9) et après avoir écrit la relation obtenue pour deux états d'un système, on trouve par soustraction terme à terme

$$\Delta F_{V,T} = \Delta U_{V,T} + T\,(\partial \Delta F/\partial T)_V \qquad (V.11)$$

Il est aisé de voir que cette équation est une forme modifiée de (V.7).

Si l'on passe de la condition V, T = const à la condition T = = const, il découle de (V.1) que

$$(A_{\max})_T = -\Delta\,(U - TS) \quad \text{ou} \quad -\Delta F_T = (A_{\max})_T \qquad (V.12)$$

c'est-à-dire que lors de la *transformation isothermique réversible, la décroissance du potentiel isochore est égale au travail maximal* produit par le système pendant cette transformation. Ainsi, si l'on étudie la réaction chimique qui se déroule dans la pile galvanique, alors

$$-\Delta F_T = \int_1^2 P\,dV + nE\mathfrak{F} \qquad (V.13)$$

où E est la f. é. m. de la pile galvanique réversible, n le nombre d'équivalents-grammes, $\mathfrak{F}$ le nombre de Faraday.

Il ressort de (V.12) qu'à T = const, même lors de la transformation réversible, seule une partie de l'énergie interne est transformée en travail. (C'est ainsi que s'explique l'origine d'un des termes-synonymes — « énergie libre » *.) L'autre partie, l'« énergie liée » TS, est isothermiquement inutile.

Après avoir écrit (V.5) pour la transition isothermique d'un état à l'autre, on aura

$$\Delta F_T = \Delta U_T - T\Delta S \qquad (V.14)$$

La quantité $T\Delta S$ est égale à l'accroissement de l'« énergie liée » au cours de la transformation isothermique réversible. En effet, dans le cas général $dU_{\text{lib}} = T\,dS + S\,dt$ et au cours de la transformation isothermique réversible $T\,dS = \delta Q$ et $S\,dT = 0$, c'est-à-dire que $\Delta U_{\text{lib}} = T\Delta S = Q_{\text{rév}}$. C'est pourquoi on peut donner à l'expression (V.13) la forme suivante:

$$-\Delta U_T = (A_{\max})_T - (Q_{\min})_T \qquad (V.15)$$

Cette équation est analogue à (V.7). Lors de la transformation isothermique réversible la quantité $T\Delta S = Q_{\min}$ est égale à la chaleur transmise dans la source thermique (thermostat), à l'aide de laquelle la température est maintenue invariable. Dans ce cas, $\Delta S < 0$, $\Delta F_T > \Delta U_T$ et $A_{\max} < \Delta U_T$. Si la transformation réversible est endothermique, la chaleur est au contraire empruntée de la source; alors $\Delta S > 0$ et $A_{\max} > -\Delta U_T$. Contrairement à la terminologie, la décroissance de l'énergie libre lors de la transformation endothermique ne constitue pas une partie de la décroissance de l'énergie interne, mais elle la dépasse (de la chaleur provenant de la source de chaleur).

Lorsqu'on a la transformation isothermique irréversible, le travail obtenu est inférieur à celui de la transformation réversible et le travail dépensé est

* Ce terme, qui auparavant était largement employé et qui à présent ne l'est pratiquement plus, peut s'attirer des critiques. Ainsi, il résulte de (V.5) que la hausse de la température entraîne la diminution de l'« énergie libre », alors que l'« aptitude au travail » du système devrait augmenter avec la hausse de la température.

supérieur, alors que la décroissance du potentiel isochore (ou bien respectivement son augmentation) reste (pour les états initial et final identiques) invariable. C'est pourquoi lors de la transformation isothermique irréversible

$$-\Delta F > A_T$$

Ainsi, la grandeur A varie dans les limites définies par l'inégalité

$$\int_1^2 P\,dV \leqslant A \leqslant -\Delta F_T$$

Pour les transformations non isothermiques, la quantité ΔF n'est pas une mesure du travail.

Pour la transformation irréversible $A < A_{max}$ et $Q > Q_{min}$, c'est pourquoi (V.15) prendra la forme:

$$-\Delta U = (A_{min})_T - (Q_{max})_T \tag{V.16}$$

L'équation

$$\Delta F_T = \Delta U_T + T\,(\partial\,\Delta F/\partial T)_{\Delta V} \tag{V.17}$$

sera, pour la transformation isothermique, l'analogue de (V.11). On a introduit dans l'équation (V.17) l'indice « ΔV », car les volumes pour F_1 et F_2 peuvent généralement différer (mais lors de la dérivation par rapport à T chacun d'eux et par suite ΔV aussi doivent être constants). En réalité, par exemple, pour le gaz parfait

$$(\partial\,\Delta F/\partial T)_{\Delta V} = -R \ln (V_2/V_1)$$

4) A P, T = const, on trouve à partir de l'équation (V.2)

$$\delta A'_{max} = -d\,(U + PV - TS) \tag{V.18}$$

La quantité entre parenthèses est la propriété du système. Cette fonction introduite par Gibbs (1875) porte le nom d'*énergie de Gibbs*; elle est désignée par G. Par conséquent,

$$G \equiv U - TS + PV \equiv H - TS \equiv F + PV \tag{V.19}$$

La comparaison des équations (V.19) et (V.5) donne la possibilité de trouver l'analogie entre les fonctions G et F et de montrer qu'assez souvent la variation de G diffère peu de la variation de F (particulièrement pour les transformations dans les systèmes condensés, c'est-à-dire où n'entrent que des corps solides et liquides).

Il résulte des équations (V.18) et (V.19) qu'à P, T = const

$$\delta A'_{max} = -dG \quad \text{et} \quad -\Delta G = A^{\bullet}_{max} \tag{V.20}$$

c'est-à-dire que la fonction G est un potentiel *isobare-isothermique*; le terme abrégé « potentiel isobare » est aussi souvent utilisé.

En particulier, pour les réactions dans la pile galvanique

$$-\Delta G = nE\mathfrak{F} \tag{V.21}$$

Selon le critère général (constance de T), on pourra appeler les fonctions F et G potentiels isothermiques.

Il découle de (V.19) une relation analogue à (V.7):

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{P,T} - (T\,\Delta S)_{P,T} \quad \text{ou} \quad -\Delta H_{P,T} = \\ = (A'_{\max})_{P,T} - (Q_{\min})_{P,T} \qquad (V.22)$$

où $\Delta H_{P,T}$ est l'effet thermique de la transformation isobare-isothermique irréversible; $(T\,\Delta S)_{P,T} = (Q_{\min})_{P,T}$ la chaleur dégagée (absorbée) dans la transformation isobare-isothermique réversible.

Cette dernière quantité est égale à la chaleur qui est absorbée du thermostat (lors de la transformation endothermique réversible) ou bien dégagée dans le thermostat (lors de la transformation exothermique réversible) et à l'aide de laquelle on maintient la transformation isothermique.

Conformément à (V.1) et (V.19) la variation d'énergie de Gibbs se traduit dans le cas général par l'équation

$$dG = -S\,dT + V\,dP - \delta A'_{\max} \qquad (V.23)$$

d'où à P, T = const il s'ensuit (V.20). A l'aide de (V.23) on peut évaluer la variation d'énergie de Gibbs en fonction de la température et de la pression. Ainsi, en l'absence du travail non mécanique $\delta A'_{\max}$

$$(\partial G/\partial T)_P = -S \qquad (V.24)$$

et

$$(\partial G/\partial P)_T = V \qquad (V.25)$$

En combinant les équations (V.19) et (V.24) après avoir écrit la relation obtenue pour deux états du système, on trouvera par soustraction terme à terme que:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{P,T} + T\,(\partial\,\Delta G/\partial T)_P \qquad (V.26)$$

Il est aisé de voir que cette équation est une forme modifiée de (V.22).

Les équations reliant les fonctions F et G à leurs dérivées de température sont dites *équations de Gibbs-Helmholtz*. Les équations (V.11) et (V.26) reliant les quantités ΔF et ΔG à leurs dérivées de température sont plus importantes; elles portent généralement le même nom bien qu'elles ne représentent qu'un cas particulier de l'équation de Gibbs-Helmholtz.

1. Variation de potentiel thermodynamique comme critère d'équilibre et de spontanéité des transformations

Puisque les variations de U, H, F et G ne dépendent pas de l'évolution de la transformation et puisque le travail lors de la transformation irréversible sera moins grand qu'à la transformation réversible, l'équation

$$-\Delta\Pi_{A,B} = A'^{1}_{\max} \qquad (V.27)$$

généralisant les équations (V.3,4,6,20) prendra, pour la transformation irréversible, la forme:

$$-\Delta\Pi_{A,B} > A' \qquad (V.28)$$

Par conséquent, les limites de variation du travail utile sont définies par l'inégalité

$$0 \leqslant A' \leqslant -\Delta\Pi_{A,B} \qquad (V.29)$$

(Dans ces trois équations Π signifie le potentiel thermodynamique, tandis que A, B sont les paramètres fixes qui lui correspondent.)

Si le système se trouve seulement sous l'action de la pression externe, c'est-à dire s'il peut accomplir uniquement le travail mécanique, alors $A' = 0$ et l'équation (V.28) prendra la forme:

$$\Delta\Pi_{A,B} < 0 \qquad (V.30)$$

c'est-à-dire que *lors de la transformation spontanée le potentiel thermodynamique diminue.* Cette conclusion s'explique par le sens du potentiel; elle est aussi valable pour les cas où $A' \neq 0$. Ainsi, l'interaction chimique dure tant que s'accomplit le travail utile (par exemple, lors de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique).

Il est aussi évident que le potentiel thermodynamique qui décroît à mesure que se déroule la transformation, atteint le minimum au moment de l'équilibre. Par conséquent, si le critère de spontanéité (d'irréversibilité) de la transformation est l'inégalité (V.30), l'égalité

$$d\Pi_{A,B} = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta\Pi_{A,B} = 0 \qquad (V.31)$$

servira de critère d'équilibre dans le système.

Toutes les transformations imaginables sont donc embrassées par la relation

$$d\Pi_{A,B} \leqslant 0 \qquad (V.32)$$

La place particulière occupée par l'entropie parmi les différents critères ne s'explique pas par le fait que l'application des potentiels thermodynamiques est limitée par la constance des paramètres déterminés, car l'entropie elle aussi est limitée par la condition d'isolation du système, c'est-à-dire par la condition $\delta Q = 0$ (ou U, V = const). Il s'agit là du fait que l'entropie est directement liée avec une des principales lois de la nature, et c'est pourquoi elle fut le premier critère de l'orientation de la transformation introduit dans la science; on est arrivé à l'idée que les grandeurs F et G sont des fonctions dont la variation caractérise également le sens de la transformation en partant de la notion d'entropie. En effet, si la valeur de S s'accroît, alors, comme il résulte des équations (V.5) et (V.19), les valeurs de F et G diminuent.

Ainsi, du point de vue de l'interchangeabilité tous les critères d'équilibre sont équivalents. Toutefois, ceci n'est vrai que du point

de vue théorique ; en ce qui concerne le point de vue pratique, il en va quelque peu autrement.

Le calcul de la transformation à l'aide de la fonction S est assez souvent fastidieux, car il exige l'isolation du système, c'est-à-dire que soit connue la variation d'entropie pour tous les corps qui prennent part à la transformation (rappelons que la thèse concernant l'invariabilité de l'entropie dans les transformations réversibles et son accroissement dans les transformations irréversibles se rapporte aux systèmes isolés, tandis que le déroulement des réactions chimiques est toujours lié à un effet thermique). Ceci rend les calculs non seulement sensiblement plus compliqués, mais aussi souvent pratiquement impossibles à cause de la nécessité de tenir compte de la variation d'entropie de la source (des sources) de chaleur. C'est pourquoi l'entropie n'est pas appliquée comme critère d'équilibre dans les calculs des transformations chimiques ; on préfère utiliser les potentiels thermodynamiques.

L'énergie et l'enthalpie ne sont presque pas utilisées comme potentiels dans les calculs, car on rencontre rarement en pratique les conditions permettant leur emploi (S, V = const et S, P = = const respectivement). L'utilisation de différents diagrammes (enthalpie-entropie, enthalpie-température, enthalpie-concentration, etc.) ne contredit pas ce qui vient d'être dit, car il ne s'agit pas ici de calculs thermiques.

En pratique, dans la majeure partie des cas, il est raisonnable d'utiliser P et T comme variables indépendantes et non pas V et T, car un grand nombre de transformations physiques et chimiques ont lieu à température et à pression constantes (en règle générale $P = 1$). En outre l'isolation du système lors de la mise en jeu de la fonction G n'est pas nécessaire, car on a soumis le système à une restriction, l'action d'une seule pression externe.

Même si dans un système a lieu une variation qui aboutit à l'apparition de différences finies des températures et des pressions à l'intérieur du système ou bien entre celui-ci et l'ambiance, l'égalisation des températures et des pressions survient inévitablement en résultat de cette transformation ; en outre ces deux transformations sont globalement équivalentes à la variation spontanée ayant lieu sous P, T = const ; dans les deux cas la variation d'énergie de Gibbs sera la même. Par exemple, dans la production de l'acide sulfurique les corps de départ (pyrite, air, eau) et le produit final (acide sulfurique) se trouvent à une même température et à une même pression ; la même remarque s'applique aussi à la transformation génératrice et à beaucoup d'autres.

Telle est la différence entre les processus chimiques et les transformations physiques, car la variation de V sans variation simultanée de P et T n'est possible que dans une réaction chimique. (Parmi les transformations physiques, les transformations de phase, c'est-

à-dire les passages d'un état d'agrégation à un autre, sont des exceptions.)

Le fait qu'au moment de l'équilibre P et T deviennent égales dans toutes les phases du système est aussi très important. C'est pourquoi on préfère en général utiliser la fonction G en qualité de critère d'équilibre et de spontanéité des transformations.

2. Différentes relations thermodynamiques

Le nombre de relations, liant les différentes valeurs et les divers paramètres, est très grand. Nous n'en avons examiné que quelques-unes (P, V, T, U, H, S, F, G, etc.).

Pour trouver d'autres relations, on pourra appliquer différents procédés, en particulier se servir du tableau des dérivées premières (*Tableau 5*) élaboré par N. Souvorov (1951). Il faut alors prendre en considération le fait que les notations suivantes sont largement adoptées par les chercheurs.

a) Coefficients thermiques, c'est-à-dire grandeurs caractérisant la variation d'un paramètre thermique quelconque selon la variation d'un autre paramètre thermique dans une transformation thermodynamique donnée:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{coefficient isobare de dilatation}$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{coefficient isothermique de compression}$$

$$\gamma = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{coefficient isochore de pression}$$

b) Coefficients calorifiques:

$l = (\delta Q/\partial V)_T$ chaleur de dilatation isothermique

$h = (\delta Q/\partial P)_T$ chaleur de compression isothermique

$k = (\delta Q/\partial V)_P$ chaleur de dilatation isobare

$m = (\delta Q/\partial P)_V$ chaleur de compression isochore

Pour calculer la valeur $(\partial x/\partial y)_z$, il convient de prendre dans la colonne $z =$ $=$ const l'expression dans la ligne ∂x et diviser par l'expression figurant dans la ligne ∂y.

Les dérivées secondes peuvent être obtenues par la différentiation des dérivées premières; il faut seulement tenir compte du fait que puisque A et Q ne sont pas des propriétés du système,

$$\partial^2 A/\partial y\, \partial z \neq \partial^2 A/\partial z\, \partial y \quad \text{et} \quad \partial^2 Q/\partial y\, \partial z \neq \partial^2 Q/\partial z\, \partial y$$

§ 2. FONCTIONS CARACTÉRISTIQUES

On appelle fonction caractéristique la fonction d'état à l'aide de laquelle (et de ses dérivées partielles de différents ordres par rapport aux variables qui lui correspondent) toutes les propriétés thermodynamiques du système peuvent être exprimées sous la forme la plus simple possible et en même temps la plus évidente.

Les potentiels thermodynamiques et l'entropie sont des fonctions caractéristiques largement utilisées. La *fonction de Planck* ($-G/T$),

Tableau 5

Relations entre quelques grandeurs

	$P = \text{const}$	$T = \text{const}$	$V = \text{const}$	$S = \text{const}$	$U = \text{const}$	$H = \text{const}$	$F = \text{const}$	$G = \text{const}$
(∂P)	—	-1	$-\alpha V$	$-C_P/T$	$\alpha PV - C_P$	$-C_P$	$S + \alpha PV$	S
(∂T)	1	—	$-\beta V$	$-\alpha V$	$(\beta P - \alpha T)\,V$	$(1 - \alpha T)\,V$	βPV	V
(∂V)	αV	βV	—	$C_V \beta V/T$	$C_V \beta V$	$(C_V \beta + \alpha V)\,V$	$-\beta SV$	$(\alpha V - \beta S)\,V$
(∂S)	C_P/T	αV	$-C_V \beta V/T$	—	$C_V \beta PV/T$	$C_P V/T$	$(C_V \beta P - \alpha TS)\,V/T$	$(C_P - \alpha TS)\,V/T$
(∂Q)	C_P	αTV	$-C_V \beta V$	0	$C_V \beta PV$	$C_P V$	$(C_V \beta P - \alpha TS)\,V$	$(C_P - \alpha TS)\,V$
(∂A)	αPV	βPV	0	$C_V \beta PV/T$	$C_V \beta PV$	$(C_V \beta + \alpha V)\,PV$	$-\beta SPV$	$(\alpha V - \beta S)\,PV$
(∂U)	$C_P - \alpha PV$	$(\alpha T - \beta P)\,V$	$-C_V \beta V$	$-C_V \beta PV/T$	—	$(C_P - \alpha PV)\,V - C_V \beta PV$	$(\beta SP - \alpha TS + C_V \beta P)\,V$	$V\,(C_P - \alpha PV) - (\alpha TV - \beta PV)\,S$
(∂H)	C_P	$(\alpha T - 1)\,V$	$-(C_V \beta + \alpha V)\,V$	$-C_P V/T$	$C_V \beta PV - (C_P - \alpha PV)\,V$	—	$(S + \alpha PV) \times (V - \alpha TV) + C_P \beta PV$	$(C_P + S - \alpha TS)\,V$
(∂F)	$-(S + \alpha PV)$	$-\beta PV$	βSV	$(\alpha TS - C_V \beta P)\,V/T$	$(-C_V \beta P + \alpha TS - \beta SP)\,V$	$(S + \alpha PV) \times (\alpha TV - V) - C_P \beta PV$	—	$SV\,(\beta P - 1) - \alpha PV^2$
(∂G)	$-S$	$-V$	$(\beta S - \alpha V)\,V$	$(\alpha TS - C_P)\,V/T$	$V\,(\alpha PV - C_P) + (\alpha TV - \beta PV)\,S$	$(\alpha TS - C_P - S)\,V$	$SV\,(1 - \beta P) + \alpha PV^2$	—

qui n'est pas un potentiel thermodynamique, est aussi une fonction caractéristique.

La définition des fonctions caractéristiques nous incite à choisir judicieusement les variables correspondantes. Par exemple, si la transformation n'est pas liée au changement de composition, l'enthalpie n'est une fonction caractéristique que si l'on a les variables P et S. Donc, s'il faut déterminer certaines propriétés d'après le diagramme de variation de la fonction H, il convient de construire le diagramme dans les coordonnées $H - P - S$. En effet, la combinaison $H - P - S$ donne toute fonction thermodynamique: ainsi, la dérivation de l'équation (IV.17) par rapport à S et P donne respectivement T et V; la substitution des grandeurs T et V dans les équations (II.10), (V.5) et (V.19) donne respectivement U, F et G, etc. On en est de même, par exemple, de la combinaison $U - V - S$ (voir pages 120, 121) à laquelle on fait souvent appel ces derniers temps en résultat de l'application des méthodes statistiques à la thermodynamique classique. La thermodynamique de Gibbs se fonde sur cette combinaison.

Si une des variables est T, il faut prendre comme fonction caractéristique F ou G, en tenant compte du deuxième paramètre principal choisi: V ou P. En examinant les équilibres de phase dans les solutions et, surtout, en donnant leur interprétation géométrique, il est indiqué de se servir de la fonction F, c'est-à-dire de la relation $F - V - T$.

La dépendance fonctionnelle $U = \varphi(V, T)$ ne saurait guère être recommandée du point de vue considéré: si l'on se fonde sur l'équation $U = \varphi(V, T)$, l'intégration deviendra nécessaire pour définir un nombre de grandeurs, par conséquent, des fonctions inconnues vont apparaître. En effet, puisque $T = (\partial U/\partial S)_V$, on a

$$U = \varphi[V, (\partial U/\partial S)_V] \text{ ou } (\partial S/\partial U)_V = \varphi(V, T)$$

En partant de cette dernière expression, on ne peut pas déduire l'entropie comme fonction de l'énergie et du volume. De ce fait, l'expression de l'entropie contiendra une fonction inconnue du volume.

Le même raisonnement est aussi valable pour $H = \varphi(P, T)$.

C'est pourquoi pour la déduction des équations (IV.18) et (IV.19), il a fallu procéder indirectement. Conformément à (I.1) et à (I.5), ces équations sont obtenues directement à partir des équations (V.8) et (V.23).

La relation $U = \varphi(V, T)$, peu avantageuse du point de vue des fonctions caractéristiques, a été employée uniquement parce que l'on a le plus souvent à faire avec le volume et la température. C'est aussi pour cette raison que l'on examine souvent l'entropie comme une fonction de V et T (ou de P et T).

En outre, les dérivées de F et G donnent la relation entre P, V et T, tandis que les dérivées de H et U donnent la même équation, mais en les variables. P, V et S, ce qui n'est pas commode d'un point de vue pratique *.

* Les équations (IV.16) et (IV.18) entraînent

$$\left[\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right]_V = \left[\frac{(\partial U/\partial V)_T}{T^2}\right]_V$$

ou

$$\frac{P}{T} = \int \frac{(\partial U/\partial V)_T}{T^2}\, dT + \varphi(V)$$

Exemple 1. Démontrer que F est la fonction caractéristique pour les variables V et T.

Solution. S et P sont définis à partir de (V.8) [voir les équations (V.9) et (V.10)]. C'est également à partir de (V.8) que l'on obtient en combinaison avec (V.5) (l'indice $\delta A_{max} = 0$ est partout omis)

$$U = F - T\,(\partial F/\partial T)_V$$

La combinaison de (II.10) avec les équations (V.8) et (V.5) donne

$$H = F - T\,(\partial F/\partial T)_V - V\,(\partial F/\partial V)_T$$

On aura de (V.19) et (V.10)

$$G = F - V\,(\partial F/\partial V)_T$$

Par la combinaison de (V.5) avec (V.9) et la dérivation par rapport à T de l'équation obtenue conformément à l'équation (III.9), on aura

$$C_V = -T\,(\partial^2 F/\partial T^2)_V$$

Après avoir transformé (III.11) à l'aide des équations (IV.16), (IV.18) et (I.8), on calcule

$$C_P = C_V - T\,\frac{(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T}$$

En se servant de l'équation (V.10) et de la valeur calculée C_V, on aura

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V - T\,\frac{(\partial^2 F/\partial T\,\partial V)^2}{(\partial^2 F/\partial V^2)_T}$$

Méthode de représentation graphique des propriétés thermodynamiques

Conformément à l'expression (IV.16), qui est une équation différentielle d'une surface $\varphi\,(U, V, S) = 0$, on peut construire une surface thermodynamique dans le système de coordonnées $U - V - S$ (Gibbs).

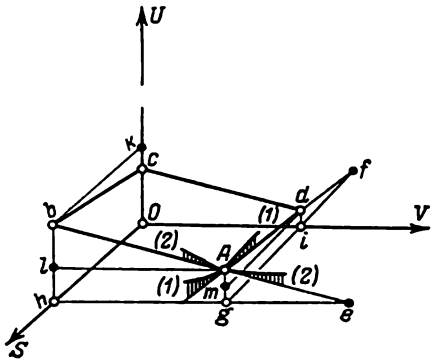


Fig. 25. Surface thermodynamique dans le système de coordonnées $U - V - S$.

Examinons les propriétés de cette surface thermodynamique; prenons à cet effet sur cette surface un certain point A (fig. 25). Alors l'énergie, l'entro-

---

où $\varphi\,(V)$ est une inconnue, même si $U = \varphi\,(V, T)$ est connue. Pour trouver l'équation d'état, il faut connaître la relation $U = \varphi\,(V, S)$, car il ressort de l'équation (IV.16) que $P = -(\partial U/\partial V)_S$. Par conséquent, si l'on peut déduire de l'équation d'état l'énergie comme une fonction du volume et de la température, le contraire est impossible.

pie et le volume correspondant à l'état représenté par le point A seront définis par la distance de ce point aux plans des coordonnées respectifs, c'est-à-dire que $U = Ag$, $S = gi$ et $V = gh$.

Menons par le point A deux plans dont l'un est parallèle au plan des coordonnées UoS (plan Afg) et l'autre, parallèle au plan des coordonnées UoV (plan beh).

La première section de la surface thermodynamique donne l'isochore (1) — (1) ; la deuxième, la courbe adiabatique (2) — (2). Le plan $Abcd$ sera tangent à la surface thermodynamique en A.

Il ressort de l'équation d'une surface (IV.16) que $(\partial U/\partial S)_V = T$ et $-(\partial U/\partial V)_S = P$.

Pour cette raison, les tangentes tracées par le point A parallèlement aux axes S et V forment avec le plan SoV des angles dont les tangentes sont respectivement égales à la température et à la pression, c'est-à-dire que $\operatorname{tg} \widehat{Afg} = T$ et $\operatorname{tg} \widehat{beh} = P$. Les tangentes à la surface thermodynamique tracées perpendiculairement à l'axe V forment à leur tour des angles identiques pour tous les points de l'isotherme donnée, tandis que les tangentes à la surface thermodynamique tracées perpendiculairement à l'axe S forment des angles identiques pour tous les points de l'isobare considérée.

A l'aide de la surface thermodynamique $U - V - S$, on peut représenter graphiquement non seulement l'énergie, l'entropie, le volume, la température et la pression, mais aussi trouver sans grande difficulté les autres paramètres d'état thermodynamiques. En effet, il résulte des égalités $Am = \operatorname{tg} \widehat{Adm} \cdot md = \operatorname{tg} \widehat{Afg} \cdot gi = TS$ et $bl = \operatorname{tg} \widehat{bAl} \cdot Al = \operatorname{tg} \widehat{beh} \cdot hg = PV$ que

$$H = U + PV = Ag + bl = hl + bl = bh$$

$$F = U - TS = Ag - Am = mg = di$$

et

$$G = H - TS = bh - Am = ko - kc = co$$

Ainsi, les potentiels thermodynamiques H, G, F et U dans le système de coordonnées $U - V - S$ sont représentés par les perpendiculaires abaissées sur le plan des coordonnées SoV à partir des angles correspondants du plan tangent limité de deux côtés par les plans SoU et UoV et des deux autres, par les plans tracés par le point A parallèlement à ces plans des coordonnées.

Tout ce qui précède est aussi valable pour tout point figuratif sur la surface ; on peut donc étudier diverses transformations à l'aide de la méthode géométrique de l'étude.

Par rapport à la surface $(P - V - T)$ plus répandue la surface thermodynamique examinée offre l'avantage que la relation entre le volume, la pression et la température donne une image moins complète des propriétés des corps que la relation entre le volume, l'énergie et l'entropie. Alors que la relation entre P, V et T est complètement définie par la relation entre V, U et S et peut y être obtenue par différentiation, cette dernière relation ne sera aucunement déterminée par la première. Ces considérations s'appliquent également aux qualités des surfaces thermodynamiques dans les coordonnées $H - P - S$, $U - V - T$ et $G - P - T$ — considération découlant directement de la notion de fonctions caractéristiques.

Du point de vue pratique la représentation dans le système de coordonnées $P - V - T$ a l'avantage que ces paramètres peuvent être directement mesurés, et pour cette raison on les emploie le plus souvent. En outre, le système de coordonnées $P - V$ donne la possibilité de traduire très facilement le travail (de même que le système de coordonnées $T - S$, la chaleur), ce qu'il est impos-

sible d'obtenir par la combinaison des fonctions caractéristiques, car ni dans la combinaison $P - V$, ni dans la combinaison $T - S$ ne sont comprises les fonctions caractéristiques avec les variables qui leur correspondent.

En dépit de ceci, les avantages des surfaces caractéristiques du point de vue thermodynamique sont si évidents que ce sont elles qu'il faut préférer. Ceci se rapporte particulièrement à la thermodynamique chimique où la combinaison $G - P - T$, plus rarement $F - V - T$ (pour les équilibres de phase dans les solutions), est préférée à toute autre.

Les surfaces pareilles à celles qui viennent d'être examinées ont encore un avantage par rapport à la surface $P - V - T$. Alors qu'il n'existe pas d'équation générale reliant le volume, la température et la pression, les principes de la thermodynamique donnent une équation différentielle générale qui relie diverses fonctions caractéristiques et les variables qui leur correspondent.

Enfin, du point de vue pratique, il faut encore souligner une très importante qualité de la surface thermodynamique $U - V - S$: toutes les grandeurs qui se présentent comme ses coordonnées sont additives. C'est pourquoi les surfaces construites pour différentes masses du corps dans les mêmes conditions sont semblables, tandis que leurs dimensions linéaires sont proportionnelles aux masses auxquelles elles correspondent.

Exemple 2. On trace par l'origine des coordonnées sur la figure 25 un plan correspondant à la pression et à la température de l'état représenté par le point A. Quelle sera la position de ce plan relativement au plan tangent? Que peut-on dire sur la valeur du tronçon de la verticale compris entre le point A et le plan tracé? Comment ce tronçon variera-t-il lors des transformations isobares-isothermiques?

Solution. Le plan tracé sera parallèle au plan tangent $Abcd$; le tronçon examiné sera conforme à la valeur de l'énergie de Gibbs correspondant à l'état considéré. C'est pourquoi à la condition P, T = const il pourra soit diminuer, soit rester constant.

Exemple 3. De quelle manière peut-on déterminer le caractère (convexité, concavité) d'une surface thermodynamique $U - V - S$? A quel état (stable ou instable) le point A sur la figure 25 correspondra-t-il?

Solution. Conformément aux équations (IV.16) et (IV.20) $(\partial^2 U/\partial S^2)_V = T/C_V > 0$. Pour les états stables la quantité $(\partial^2 U/\partial V^2)_S$ égale d'après (IV.16) à $-(\partial P/\partial V)_S$ est évidemment aussi positive. C'est pourquoi dans le domaine stable, la surface thermodynamique sera, dans le système de coordonnées $U - V - S$, convexo-convexe (en bas), et pour les états instables convexo-concave. (Il s'agit des sections parallèles aux plans des coordonnées SoU et VoU respectivement.) C'est pourquoi le point A de la figure 25 correspond à l'état stable du système.

Exemple 4. Montrer que la transformation de la surface au-dessus du plan $V - S$ en surface au-dessus des plans $T - V$, $T - P$ et $P - S$ aboutit aux fonctions F, G et H respectivement.

Solution. Pour la transformation de la surface $U - V - S$ en surface $U - T - V$, il faut transférer la section $U - V$ restant invariable par la surface U perpendiculairement à son axe V. En même temps, l'équation (IV.16) doit passer à l'équation $\varphi(T, V) = XdT - PdV$. On a évidemment $X = -S$, car seule cette grandeur fait de $d\varphi(T, V)$ une différentielle totale [en cas de la combinaison de cette dernière équation avec (IV.16)]. C'est pourquoi $d\varphi(V, T) = dU - (TdS + SdT) = dU - d(TS)$. L'équation intégrale $\varphi(T, V) = U - TS$ correspond à cette équation différentielle, c'est-à-dire que conformément à (V.5) $\varphi(T, V) = F$. Par des transformations analogues, on calcule les équations différentielles $d\varphi(T, P) = dU - d(TS) + d(PV)$ et $d\varphi(P, V) = dU + d(PV)$, dont l'intégration aboutit aux fonctions G et H.

Les autres transformations n'aboutissent pas à des résultats si simples et si évidents.

§ 3. POTENTIEL CHIMIQUE

Le principal indice de toute réaction chimique et d'un grand nombre de transformations qui ont lieu dans les solutions est le changement de composition du système. C'est pourquoi une caractéristique complète du système doit tenir compte de la composition de chaque phase. Par conséquent, l'application des équations à deux variables, par exemple (IV.16) et (IV.17), répondait à la supposition que le système examiné contient un corps ou bien qu'il est constitué par plusieurs corps, mais leur échange n'a pas lieu, ou bien enfin que la quantité de corps ayant réagi est infime par rapport à la quantité de départ et que par conséquent la composition du système reste elle aussi pratiquement invariable.

Si on prend la composition du système en qualité de variable, une propriété quelconque de chaque phase doit être représentée comme une fonction du nombre de moles de tous les corps et de deux variables quelconques parmi P, V, T, U, H, etc.

Par exemple, $U = \varphi(V, S, n_1, n_2, \ldots)$, c'est-à-dire que l'énergie totale du système est déterminée par son volume, son entropie et sa composition, et la variation d'énergie dépendra donc non seulement de la variation de volume et d'entropie, mais aussi de la quantité de substance introduite dans le système ou extraite de ce dernier. Après avoir désigné par l'indice n_j la condition de constance de n_1, n_2, n_3, . . ., c'est-à-dire du nombre de moles de tous les corps, outre le corps i, et par l'indice N la composition (c'est-à-dire le nombre de moles de tous les corps), on aura

$$dU = (\partial U/\partial S)_{V, n_1, n_2, n_3, \ldots} dS + (\partial U/\partial V)_{S, n_1, n_2, n_3, \ldots} dV +$$
$$+ (\partial U/\partial n_1)_{V, S, n_2, n_3, \ldots} dn_1 + (\partial U/\partial n_2)_{V, S, n_1, n_3, \ldots} dn_2 + \ldots =$$
$$= (\partial U/\partial S)_{V, N} dS + (\partial U/\partial V)_{S, N} dV + \sum (\partial U/\partial n_i)_{V, S, n_j} dn_i \qquad \text{(V.33)}$$

Si la composition du système ne varie pas, le dernier terme de cette expression est nul et elle change en (IV.16).

La quantité $(\partial U/\partial n_i)_{V, S, n_j}$, c'est-à-dire l'accroissement de l'énergie interne de la phase donnée du système lors de l'augmentation de la masse du corps considéré de l'unité, si l'entropie, le volume et la masse de tous les autres corps restent constants, est dite *potentiel chimique* (μ_i). Cette grandeur fut introduite par Gibbs en 1875 et il l'a rapportée lui-même à l'unité de masse.

Pour savoir au juste le sens de cette nouvelle notion, on considérera chaque espèce d'énergie comme le produit de deux grandeurs: 1) du *facteur d'intensité* (de la propriété intensive) et 2) du *facteur de capacité* (de la propriété extensive). Ainsi, l'énergie mécanique est déterminée par la grandeur $f\,dl$, c'est-à-dire par le produit de la force par l'accroissement de la voie; l'énergie électrique par $E\,dq$, c'est-

à-dire par le produit de la f. é. m. par la quantité d'électricité transportée ; l'énergie magnétique par $B\,dI$, c'est-à-dire par le produit de l'induction magnétique par l'intensité d'aimantation, l'énergie « volumétrique » par $P\,dV$, l'énergie superficielle par $\sigma\,d\omega$, c'est-à-dire par le produit de la tension superficielle par la variation de surface, l'énergie potentielle par $mg\,dh$, l'énergie cinétique par $(V^2/2)\,dm$, etc. ; et enfin l'énergie chimique est déterminée par la grandeur $\mu\,dn$ *. Les facteurs d'intensité sont souvent réunis sous le terme global de forces généralisées, tandis que le facteur de capacité porte le nom de voie généralisée. Ainsi, pour le cas de l'énergie mécanique la grandeur de la force est un facteur de la tension (de même que P, σ, μ, etc., dans les diverses sortes d'énergie correspondantes), tandis que la grandeur du chemin parcouru, c'est-à-dire les variations de V, ω, n, etc., montrent respectivement à quel degré l'action de la force se manifeste.

Alors on pourra écrire (IV.16) sous forme générale de la manière suivante :

$$dU = T\,dS - (X\,dx + Y\,dy + \ldots) \qquad \text{(V.34)}$$

où X, Y, ... sont les facteurs d'intensité, x, y, ... les facteurs de capacité qui leur correspondent.

Si l'on admet que $dx = dy = \ldots = 0$, c'est-à-dire que le système n'est soumis à l'action d'aucune force extérieure, l'équation (V.34) aura la forme $dU = T\,dS$.

Ainsi, les facteurs d'intensité sont des potentiels (T le potentiel de l'« énergie thermique », μ le potentiel de l'énergie chimique, etc.), c'est-à-dire des tensions de l'espèce d'énergie en activité. Chaque fois que deux systèmes de potentiels différents entrent en interaction, l'égalisation des potentiels aux dépens du changement des facteurs de capacité correspondants a lieu. Ainsi, la pression est égalisée aux dépens de la variation de volume ; la température, aux dépens de la variation d'entropie, etc.

* En appliquant ces raisonnements à la chaleur, c'est-à-dire en considérant la température comme le facteur d'intensité de l'« énergie thermique » $T\,dS$, on pourrait appeler l'entropie facteur de sa capacité. Une telle approche de l'entropie donne la possibilité d'établir l'analogie suivante. De même qu'il est, par exemple, impossible de mesurer directement l'augmentation de la surface lors de la pulvérisation du liquide en très petites gouttes, on ne peut non plus mesurer l'accroissement de l'entropie, par exemple, au cours du chauffage réversible. Mais de même qu'on peut facilement calculer la variation de surface $\Delta\omega$ à l'aide de la tension superficielle et du travail dépensé pour la dispersion mesurés directement $\left(\text{d'après l'équation } \Delta\omega = \int_1^2 \delta A/\sigma\right)$, il sera aussi facile de calculer la variation d'entropie en vertu des valeurs Q et T directement mesurées (selon l'équation $\Delta S = \int_1^2 \delta Q/T$).

Tout comme la température est une force motrice lors de la transmission de chaleur, le potentiel chimique est une force motrice lors de la transition de masse. Il entraîne un équilibre chimique (et de phase, si la transmission de masse a lieu dans un système hétérogène, c'est-à-dire entre les phases). Comme les autres facteurs d'intensité (dans les diverses transformations), au fur et à mesure de l'évolution de la transformation le potentiel chimique du corps est égalisé et au moment de l'équilibre il devient identique dans toutes les phases coexistantes dans lesquelles se trouve le corps considéré (voir page 130). Ainsi, la variable chimique est la quantité de substance. L'excès de substance compense pour ainsi dire la force amoindrie de son affinité chimique.

Contrairement aux autres facteurs d'intensité, il est impossible de mesurer directement le potentiel chimique, ce qui rend cette notion moins évidente que la pression, la température, la tension superficielle, etc.

On donne ci-dessous les équations qui traduisent la variation infiniment petite de U, H, F et G pour une phase dont la masse et la concentration peuvent varier à la suite de l'échange avec les autres phases.

Si l'on admet que c'est uniquement la pression externe qui agit sur le système, on aura avec les variables indépendantes S, V et n_1, n_2, n_3, . . . l'équation

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum \mu_i\,dn_i \qquad \text{(V.35)}$$

identique à (V.33).

Avec les variables indépendantes S, P et n_1, n_2, n_3, . . .

$$dH = T\,dS + V\,dP + \sum \mu_i\,dn_i \qquad \text{(V.36)}$$

Utilisant en qualité de variables T, V et n_1, n_2, n_3, . . ., on trouve

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \sum \mu_i\,dn_i \qquad \text{(V.37)}$$

Enfin, avec les variables indépendantes P, T et n_1, n_2, n_3 . . . on aura

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum \mu_i\,dn_i \qquad \text{(V.38)}$$

Après avoir pris les dérivées partielles correspondantes, on pourra obtenir à partir des équations (V.35-38) des équations déterminantes pour différents paramètres thermodynamiques. Il résulte aussi de ces équations que

$$\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{V,S,n_j} = (\partial H/\partial n_i)_{P,S,n_j} = \\ = (\partial F/\partial n_i)_{V,T,n_j} = (\partial G/\partial n_i)_{P,T,n_j} \qquad \text{(V.39)}$$

c'est-à-dire que le potentiel chimique du corps considéré est égal à la dérivée partielle d'un potentiel thermodynamique quelconque

de la phase en question par rapport au nombre de moles du corps examiné à condition que les paramètres thermodynamiques respectifs et les nombres de moles des autres corps restent constants. En d'autres mots, ce potentiel chimique est une valeur molaire partielle du potentiel thermodynamique à condition que soient invariables les paramètres d'état respectifs du système *.

Comme les transformations liées au changement de composition du système (réactions chimiques, transformations dans les solutions) sont en majeure partie étudiées sous P, T = const, on utilisera désormais uniquement la grandeur $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{P,T,n_j}$, la désignant par $\bar{G}_i$.

§ 4. CONDITIONS GÉNÉRALES D'ÉQUILIBRE

Seules les transformations réversibles peuvent évoluer dans le système d'équilibre, ce qui donne quatre principales conditions d'équilibre

$$\text{si } S,\ V = \text{const},\ U \text{ est minimal} \tag{V.40}$$

$$\text{si } S,\ P = \text{const},\ H \text{ est minimal} \tag{V.41}$$

$$\text{si } V,\ T = \text{const},\ F \text{ est minimal} \tag{V.42}$$

$$\text{si } P,\ T = \text{const},\ G \text{ est minimal} \tag{V.43}$$

découlant directement des équations (V.35 à 38); chacune d'elles peut être prise comme condition principale.

Pour la recherche des conditions d'équilibre (V.31), il est indispensable de déterminer la valeur minimale de la fonction donnée, toutes variables, sauf les variables fixées, pouvant changer dans le système. Ainsi, si on prend l'énergie de Gibbs pour critère d'équilibre, il convient de trouver son minimum, supposant que ce n'est ni la température et ni la pression qui varient dans le système, mais les autres paramètres (par exemple la concentration) du corps. Alors l'énergie de Gibbs du système diminuera jusqu'à ce que le minimum soit atteint à la suite du passage du corps d'une phase à une autre ou bien à la suite du déroulement de réactions chimiques. Des considérations semblables peuvent s'appliquer à d'autres cas aussi.

Arrêtons-nous brièvement sur les conditions (V.40) et (V.41).

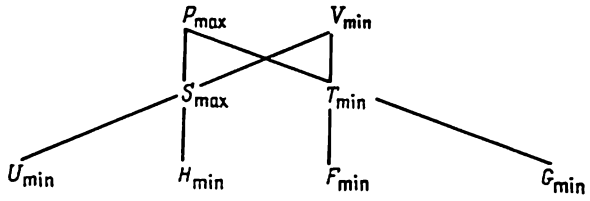
La première d'entre elles est connue en thermodynamique sous le nom de *postulat de Gibbs* (« *L'énergie du système d'équilibre est minimale* »). Son inversion donne évidemment le critère d'équilibre (IV.9) déjà connu du second principe, car la condition d'adiabaticité d'un système isolé est équivalente à l'exigence de la constance de l'énergie et du volume lors de la transformation.

---

* Contrairement à Π ($\Pi = U$, H, F, G) la grandeur μ_i correspond exactement à la notion de potentiel, car par son sens le potentiel ne dépend pas de la quantité de substance, alors que U, H, F et G sont des propriétés extensives.

La condition (V.41) correspond à l'évolution d'une transformation isobare infinitésimale dans un système d'équilibre thermiquement isolé. Cette condition n'entre pas toujours en ligne de compte, ce qui compromet le lien entre différentes fonctions.

Ce lien peut être représenté d'une manière la plus évidente par le schéma suivant:



Les indices des paramètres désignent la valeur extrémale prise par le paramètre donné dans les conditions d'équilibre, et les lignes relient les paramètres qui doivent être choisis en qualité de variables indépendantes. Ainsi donc, en plus des quatre conditions d'équilibre examinées, on en obtient encore huit. N'importe laquelle des douze conditions peut être facilement obtenue à partir des deux premiers principes de la thermodynamique; leur équivalence mutuelle ressort de l'équation des dérivées partielles des fonctions caractéristiques par rapport aux variables indépendantes correspondantes et, directement, des équations (V.35 à 38).

1. Equilibres stable et instable

L'équilibre *stable* est déterminé par l'extrémum absolu des fonctions respectives (par le minimum absolu de G à P, T = const, par le maximum absolu de S à U, V = const, etc.). Dans ce cas chaque influence infinitésimale (compatible avec les conditions imposées) entraîne seulement un changement infinitésimal d'état du système, et le changement de signe de l'influence provoque le changement de signe de la variation du système. Le système déséquilibré tend à reprendre son état initial (d'équilibre) lorsque l'action exercée prend fin. Il est également évident que puisque l'influence infinitésimale exercée sur le système de l'extérieur y entraîne un changement également infinitésimal, le système est déplacé d'un état équilibré à un autre état voisin. C'est pourquoi l'équilibre stable est aussi dit *non freiné* ou *vrai*.

On appelle équilibre *instable* (*labile*) un état du système, tel qu'une influence infinitésimale quelconque (compatible avec les conditions imposées) provoque un changement fini d'état du système, c'est-à-dire une transformation irréversible.

Thermodynamiquement cet équilibre sera défini par les conditions suivantes:

a) $dS_{V,U} = 0$, $d^2S_{V,U} > 0$; b) $dG_{P,T} = 0$, $d^2G_{P,T} < 0$, etc.

c'est-à-dire respectivement par la valeur d'entropie minimale parmi toutes les valeurs possibles, la valeur d'énergie de Gibbs maximale parmi toutes les valeurs possibles, etc.

Si la fonction correspondante a un extrémum relatif, le système est en équilibre *relatif* (*métastable*). Ainsi, le système est relativement stable si à V et U constants il peut passer à un état où S a une valeur

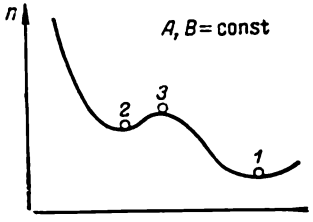


Fig. 26. Schéma des différents types d'équilibre:
1 — stable; 2 — métastable; 3 — instable.

plus grande sans passer du tout par l'état d'équilibre ou bien ayant passé par l'état d'équilibre instable. Dans ce cas, une influence infinitésimale n'entraîne pas forcément un changement d'état du système suffisamment petit pour que le changement de signe de l'influence entraîne le changement de signe de la modification en cours. Par conséquent, des influences évanescentes peuvent également y exister, qui entraîneront des changements d'état finis du système. Les différents types d'équilibre sont illustrés schématiquement par la figure 26.

Les états de la vapeur sursaturée, du liquide surfondu ou de la solution sursaturée servent d'exemples classiques de l'état métastable. Une boule, se trouvant dans une cavité au sommet ou sur la pente d'une montagne, peut servir d'analogue mécanique.

A première vue, la possibilité même de l'état métastable semble inexplicable, car le processus de diminution de G (à P, T = const) est toujours spontané lors du passage de l'état métastable à l'état stable. Pourquoi la vapeur surfondue n'est-elle pas alors transformée en liquide? C'est que pour que se forme un petit germe de la phase stable (des gouttelettes de brouillard), il est indispensable de surmonter le freinage; une dépense de travail est nécessaire pour la création d'une nouvelle interphase. Le processus de stabilisation est d'abord toujours accompagné d'un accroissement de l'énergie de Gibbs dû aux fluctuations qui entraînent la présence de particules possédant une énergie excessive. C'est pourquoi le processus de stabilisation ne peut avoir lieu spontanément jusqu'à ce que les germes n'atteignent une grandeur déterminée ou bien jusqu'à ce que ces germes, par exemple, sous forme de particules chargées d'électricité (suppression du freinage) ne soient introduits artificiellement dans le système. Ainsi, le processus peut être accompagné de l'accroissement de G; pour ceci, il est nécessaire que se déroule simultanément un processus au cours duquel la diminution de l'énergie de Gibbs compense son augmentation lors du premier processus.

2. Coexistence d'équilibre des phases. Règle des phases de Gibbs

Supposons qu'il existe un système constitué par un nombre fini de phases. La condition *sine qua non* est la présence de chaque phase en quantité telle que l'on puisse parler de ses propriétés d'un point de vue statistique et négliger l'influence de l'énergie superficielle. Cette dernière condition signifie que le comportement d'un corps dans la couche limite n'entre pas en ligne de compte. Il est à noter que la définition de la phase donnée à la page 16 est dans certains cas, à vrai dire peu nombreux, insuffisante. Pour plus de rigueur on rapportera la définition mentionnée aux *complexes matériels* et considérera comme *phases* l'ensemble des complexes qui ont des propriétés chimiques et thermodynamiques identiques. Par exemple, le mélange de cristaux de l'acide tartrique droit et gauche est un système à deux phases, car ses propriétés optiques subsistent dans la solution. En même temps, les cristaux droits et gauches de $NaClO_3$ représentent une phase : la différence des propriétés y est conditionnée non par la différence de structure moléculaire et donc non par les diverses propriétés chimiques, mais par le caractère de la disposition des molécules dans le cristal. (C'est pourquoi la solution de $NaClO_3$ ne fait pas tourner les plans de polarisation de la lumière.)

Déterminons également la notion de *constituant* ou de *constituant indépendant*. On considère généralement que les constituants sont des corps dont le nombre minimal est nécessaire et suffisant pour la formation de toutes les phases possibles du système considéré en état d'équilibre. Il ressort de la définition ce qui suit.

1. Chaque constituant peut exister indépendamment des autres (c'est pourquoi, par exemple, les ions dans les solutions qui sont des particules cinétiquement indépendantes, ne représentent pas pour autant des constituants).

2. Le nombre de constituants K est égal au nombre R de corps dans le système si ces derniers ne sont pas en interaction et si les phases ont une composition différente ; dans le cas contraire K est inférieur à R du nombre de liaisons q entre les concentrations des corps. Dans les cas des interactions chimiques q est égal au nombre des réactions indépendantes (voir page 133). Puisque le caractère de l'interaction dans le système peut varier, il peut y avoir, dans un même système de départ, un nombre différent de constituants selon les conditions.

3. Pour la détermination du nombre de constituants, leur nature chimique n'a pas d'importance. C'est pourquoi le choix des corps en qualité de constituants est tout à fait indifférent *. La question

* Il s'agit du système où le nombre de constituants est inférieur au nombre de corps.

relative à leur nombre doit être considérée comme résolue si la composition de chaque phase peut être exprimée au moyen de la concentration des corps qui correspondent aux constituants choisis.

Rapportant les indices supérieurs aux phases et les indices inférieurs aux constituants, on obtient les conditions suivantes de l'équilibre thermodynamique d'un système isolé quelconque:

$$T' = T'' = T''' = \ldots = T^{\Phi} \tag{V.44}$$

$$P' = P'' = P''' = \ldots = P^{\Phi} \tag{V.45}$$

$$K\left\{\begin{array}{lllll} \mu_1' = \mu_1'', & \mu_1' = \mu_1''', & \mu_1' = \mu_1'''', & \ldots, & \mu_1' = \mu_1^{\Phi} \\ \mu_2' = \mu_2'', & \mu_2' = \mu_2''', & \mu_2' = \mu_2'''', & \ldots, & \mu_2' = \mu_2^{\Phi} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \underbrace{\mu_K' = \mu_K'', \quad \mu_K' = \mu_K''', \quad \mu_K' = \mu_K'''', \quad \ldots, \quad \mu_K' = \mu_K^{\Phi}}_{\Phi-1} \end{array}\right. \tag{V.46}$$

L'équation (V.44) — les phases coexistantes ont une même température — correspond à l'équilibre *thermique*; l'équation (V.45) — égalité des pressions dans toutes les phases coexistantes — correspond à l'équilibre *mécanique*. Enfin, l'équation (V.46) — chaque constituant dans les phases coexistantes a un même potentiel chimique — correspond à l'équilibre *chimique*.

Ces équations peuvent être vérifiées de la manière suivante.

Si dans le système d'équilibre, le volume et la composition des phases étant invariables, δQ cal de chaleur aurait passé de la phase (′) à la phase (″), alors $dS' + dS'' = 0$ ou bien, par suite de la réversibilité de la transformation, $-\delta Q/T' + \delta Q/T'' = 0$, c'est-à-dire que $T' = T''$. En généralisant ces raisonnements à toutes les phases, on aura (V.44).

Si la condition $T = \text{const}$ est remplie et si la phase (′) augmente aux dépens de la phase (″) du volume dV, le volume et la composition généraux restant invariables, en vertu de (V.42) $dF' + dF'' = 0$ ou $-P'\,dV + P''\,dV = 0$, c'est-à-dire que $P' = P''$. En application à toutes les phases, on obtient alors la condition d'équilibre (V.45).

Enfin, si à la condition $P, T = \text{const}$ dn_i moles du constituant i passe de la phase (′) à la phase (″), on aura conformément à (V.43)

$$(\partial G'/\partial n_i')_{P,\,T,\,n_j}\,dn_i' + (\partial G''/\partial n_i'')_{P,\,T,\,n_j}\,dn_i'' = 0$$

ou bien dans le cas général $\sum \mu_i dn_i = 0$.

En vertu de l'égalité évidente $-dn_i' = dn_i''$, on pourra écrire cette dernière condition

$$\mu_i' = \mu_i'' \; (\overline{G}_i' = \overline{G}_i'')$$

En généralisant cette conclusion à tous les constituants et à toutes les phases, on obtient la condition d'équilibre (V.46) *.

* Les équations (V.46) sont absolument exactes si le système ne se trouve pas dans le champ de gravitation, tandis que les équations (V.44) et (V.45) le sont si outre cela les interphases sont planes.

Ainsi, l'*équilibre se caractérise par l'égalité des températures et des pressions dans toutes les phases coexistantes du système et par l'égalité des potentiels chimiques (des énergies molaires partielles de Gibbs) de chaque constituant dans toutes les phases coexistantes.* Si un changement de poids moléculaire a lieu au cours de la transformation de phase, on parlera alors non pas de l'égalité des potentiels chimiques molaires, mais de l'égalité des potentiels chimiques rapportés à l'unité invariable, par exemple à 1 g.

Examinons le système constitué par K constituants dont chacun se trouve dans toutes les Φ phases. Désignons par n le nombre de paramètres identiques dans toutes les phases du système. Alors le nombre total de paramètres définissant l'état du système sera égal à n plus le nombre de concentrations indépendantes, c'est-à-dire $n + \Phi(K - 1)$, car la concentration d'un constituant dans la phase considérée sera définie si la concentration des autres constituants est donnée. Le nombre d'équations (V.46), caractérisant la distribution équilibrée de chaque constituant entre différentes phases, sera égal pour chaque constituant au nombre de limites des phases, c'est-à-dire $\Phi - 1$, et en tout $K(\Phi - 1)$. Ces équations, reliant les potentiels chimiques entre eux, diminuent le nombre de grandeurs indépendantes caractérisant le système de $K(\Phi - 1)$ grandeurs.

Le nombre de paramètres de phases du système d'équilibre, auxquels on peut attribuer des valeurs arbitraires dans l'intervalle où le nombre de phases ne change pas, est appelé *variance* du système ou *nombre de degrés de liberté thermodynamiques du système* (f) ; ce nombre sera égal à $n + \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1)$, c'est-à-dire

$$f = K - \Phi + n \quad \text{ou} \quad f = R - q - \Phi + n \qquad \text{(V.47)}$$

L'équation (V.47) est dite *règle des phases de Gibbs*, bien qu'il aurait mieux valu l'appeler loi d'équilibre des phases, car par le terme « règle » on entend une régularité approximative et particulière, alors qu'ici il s'agit d'une relation tout à fait exacte et générale.

Selon le nombre de degrés de liberté, les systèmes se divisent en systèmes *invariants* ($f = 0$), *monovariants* ($f = 1$), *divariants* ($f = 2$), etc. Dans les premiers la conservation de l'équilibre exige l'invariabilité de tous les paramètres ; dans les deuxièmes, l'invariabilité de tous les paramètres, excepté un, etc. On peut encore donner une autre définition du nombre de degrés de liberté ; ainsi, on pourra donc considérer comme divariants les systèmes dont l'état d'équilibre est défini si l'on donne les valeurs de deux paramètres quelconques.

Lors de la déduction de la règle des phases on supposait que tous les constituants se trouvent dans toutes les phases. Mais si cette

condition n'est pas observée, (V.47) demeure valable, car le nombre de paramètres et le nombre d'équations diminuent d'une même valeur.

Examinons, par exemple, un système constitué par du sel et de l'eau, avec un nombre de phases maximal possible. Soient dans ce système à deux constituants une solution saturée, de la glace, de la vapeur et du sel solide. Vu que les deux constituants ne se trouvent pas dans toutes les phases, il faudrait faire le calcul du nombre de variables indépendantes et du nombre d'équations pour chaque constituant. Néanmoins, dans ce cas c'est inutile: le nombre de paramètres est égal à trois (pression et température égales dans toutes les phases et concentration de la solution saturée). Le nombre d'équations (V.46) est aussi égal à trois:

$$\mu^{c}_{H_2O}=\mu^{sol}_{H_2O}, \quad \mu^{sol}_{H_2O}=\mu^{g}_{H_2O} \quad \text{et} \quad \mu^{c}_{sel}=\mu^{sol}_{sel}$$

(l'égalité $\mu^{c}_{H_2O}=\mu^{g}_{H_2O}$ est unitile, car elle est la conséquence des deux premières). Par conséquent, $f = 3 - 3 = 0$, c'est-à-dire que la coexistence de quatre phases dans le système à deux constituants peut avoir lieu pour seules et uniques valeurs de la température, de la pression et de la concentration de la solution. Le système est donc invariant. Ce résultat peut également être obtenu par un moyen purement formel: $K = 2$, $\Phi = 4$, $n = 2$ (P, T), alors d'après (V.47) $f = 0$. Ceci signifie qu'il suffit de modifier un paramètre quelconque pour qu'apparaisse un déséquilibre et qu'une phase au moins disparaisse.

Ainsi donc, lors de la déduction de (V.47), il n'est pas du tout indispensable de supposer que chaque constituant existe même en quantité minime dans chaque phase. De plus, une telle supposition est erronée dans son essence: pour de très petites quantités de substance, la notion de concentration peut perdre son sens.

Généralement, on considère des systèmes se trouvant sous l'influence de deux facteurs d'intensité P et T; pour ces systèmes (V.47) aura la forme

$$f = R - q - \Phi + 2 = K - \Phi + 2 \qquad \text{(V.48)}$$

et P (ou T) étant constant, la *variance conditionnelle* sera égale à

$$f_{\text{cond}} = R - q - \Phi + 1 = K - \Phi + 1 \qquad \text{(V.49)}$$

Pour conclure, illustrons la règle des phases par plusieurs exemples simples.

1) Comme $f \geqslant 0$, $\Phi \leqslant K + 2$. C'est pourquoi il est, par exemple, impossible de trouver des valeurs de P et T telles que coexisteraient le soufre rhombique, monoclinique, liquide et gazeux. Pour ces mêmes raisons, la coexistence de cinq phases dans un système à deux constituants est exclue.

2) S'il n'y a aucune contrainte, alors $q = 0$. Ainsi, dans le système H_2O (l) = H_2O (g) $f = 1 - 2 + 2 = 1$. Donc, à chaque température correspond une valeur unique de la pression de la vapeur saturante; c'est pourquoi si la température est fixée, la pression de la vapeur saturante est constante, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas du volume. Si l'on modifie seulement un des paramètres, c'est-à-

dire P (à T = const) ou T (à P = const), l'équilibre sera compromis, car une des phases disparaît. Ceci aboutit à l'augmentation du nombre de degrés de liberté de l'unité, c'est-à-dire que se crée la possibilité de changer simultanément P et T indépendamment l'un de l'autre.

3) Si le système est le siège de réactions chimiques, la valeur de q est égale au nombre d'équations indépendantes de la réaction. Par exemple, dans le système

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$q = 1 \quad \text{et} \quad f = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$$

Donc, l'équilibre est déterminé lors de la dissociation de $CaCO_3$ par un seul paramètre, à savoir par la température. En d'autres termes, il existe pour chaque température une valeur unique de P_{CO_2}.

4) S'il n'y a pas d'interaction chimique, mais si les phases ont une composition identique, on verra apparaître $q = R - 1$ de liaisons supplémentaires [selon le nombre d'égalités pour les fractions molaires $N_i' = N_i''$ écrites pour $(R - 1)$ corps]. C'est pourquoi (V.47) sera transformée en équation $f = 1 - \Phi + n$, c'est-à-dire qu'indépendamment du nombre de corps le système aura un seul constituant. A titre d'exemple, on peut citer le système liquide — vapeur dont la composition des phases coïncide (voir ch. X).

5) Examinons le cas où les deux contraintes ont lieu. Ainsi, le système $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ qui ressemble par sa forme au précédent ($CaCO_3 = CaO + CO_2$) se distingue par une composition identique des phases : dans les phases cristalline et gazeuse la relation entre NH_3 et HCl est égale à 1 : 1. C'est pourquoi $f = 1 - 1 + 2 = 1$.

Si la phase gazeuse contient un excédent de NH_3 ou de HCl (à la suite d'une introduction préalable dans le système ou d'une évacuation partielle hors de celui-ci au cours de la décomposition d'un des produits de dissociation), la composition des phases devient différente et le système à deux constituants. La solubilité de HCl et de NH_3 dans NH_4Cl liquide n'étant pas la même, un résultat identique est obtenu lors de la dissociation du chlorure d'ammonium en fusion (ici la différence dans la composition des phases est insignifiante, car la solubilité des deux gaz dans NH_4Cl est presque identique).

Ainsi donc, dans le premier cas, la pression de la dissociation du chlorure d'ammonium n'est définie que par la température, dans le deuxième cas elle dépend, en outre, de la pression de HCl et de NH_3 et de la quantité de NH_4Cl vaporisé. C'est pour cette raison que l'introduction de NH_3 ou de HCl ou bien la modification de la relation $[NH_3]$: $[HCl]$ à condition de l'invariabilité de la température doit aboutir à une certaine variation de pression de la dissociation de NH_4Cl.

Il va sans dire que si l'on prend un mélange de NH_4Cl, NH_3 et HCl à une très basse température, les deux contraintes ne seront plus valables et $f = 3 - 3 + 2 = 2$, c'est-à-dire qu'il se créera la possibilité d'une variation non concertée (dans des limites déterminées) de pression et de température sans aucun changement notable dans le système.

3. Principe de déplacement de l'équilibre

En conclusion de ce chapitre, formulons la proposition suivante.

Si le système se trouve en état d'équilibre, alors sous l'action des forces provoquant le déséquilibre le système passe à un état où l'effet de l'influence extérieure s'affaiblit.

Cette proposition dite *principe de déplacement d'équilibres* ou *principe de Le Chatelier* (1884) traduit le fait que le système dans lequel est créé un vrai équilibre se trouve à l'état le plus naturel; l'énergie de Gibbs (à P, T = const) ne peut plus y diminuer.

Dans la majorité écrasante des cas, l'influence extérieure se présente sous la forme d'une amenée (ou d'un prélèvement) d'énergie sous forme de chaleur, d'une compression (ou d'une dilatation) du système, d'une addition (ou d'un prélèvement) de tels ou tels corps. Les effets de l'influence seront respectivement des variations de température, de pression et de concentration. Ainsi, lorsqu'on chauffe le système d'équilibre, des changements y font leur apparition et ils sont liés à l'absorption de la chaleur; au contraire, la baisse de la température aboutit à des transformations accompagnées du dégagement de la chaleur. En augmentant la pression sur le système, des changements y apparaissent et ils aboutissent à la diminution du volume du système; au contraire, la diminution de la pression aboutit à des transformations liées à l'augmentation du volume du système.

Nous laisserons de côté l'argumentation du principe de déplacement d'équilibre, qui est déduit du second principe de la thermodynamique *, tout en notant qu'il mentionne seulement le sens du changement dans le système d'équilibre. Sous ce rapport, il cède au second principe et aux conséquences qui en découlent, qui donnent la possibilité de mentionner non seulement le caractère, mais aussi la valeur du changement. Toutefois, il a l'avantage d'indiquer immédiatement le sens du changement sans avoir recours à des données supplémentaires qui risquent parfois d'être bien nombreuses.

Exemple 5. Dans quel sens l'équilibre se déplacera-t-il dans le système H_2O (l) $\rightleftharpoons$ H_2O (g)

1) avec la variation de température, 2) avec la variation de pression?

Solution. 1. Le chauffage doit provoquer une transformation avec absorption de la chaleur, c'est-à-dire la vaporisation. La restitution de l'équilibre peut se faire soit par une baisse de la température jusqu'à la valeur initiale, soit par une variation de pression. En même temps, vu que le volume molaire du liquide est inférieur à celui de la vapeur, il convient d'augmenter la pres-

* Voir par exemple [A24] et [A47].

sion jusqu'à ce qu'elle devienne égale à celle de la vapeur saturante à une température élevée. En d'autres termes, l'accroissement de la température conduit à l'augmentation de la pression de la vapeur saturante.

2. L'augmentation de la pression doit aboutir à une transformation liée à la diminution du volume, c'est-à-dire une condensation de la vapeur. Pour la restitution de l'équilibre, il faut soit abaisser la pression jusqu'à sa valeur initiale, soit augmenter la température jusqu'à la valeur correspondant à la température d'ébullition sous haute pression. Autrement dit, avec l'accroissement de la pression, la température d'ébullition s'accroît.

Exemple 6. De quelle manière change: 1) la température du liquide avec l'augmentation de sa surface; 2) la f.é.m. de la pile avec l'accroissement de la température?

Solution. 1. Avec l'augmentation de la surface du liquide sa température s'abaisse, car lors du chauffage la tension superficielle diminue.

2. Si la réaction dans la pile galvanique est liée à son chauffage, la f.é.m. de la pile diminue avec l'accroissement de la température; si au passage du courant, la pile est refroidie, la f.é.m. s'accroît (voir page 421).

Ainsi donc, si la règle des phases permet de savoir combien de paramètres déterminent l'état d'équilibre et si les conditions concrètes du problème donnent la possibilité de choisir ces paramètres, le principe de déplacement de l'équilibre permet de savoir de quelle manière l'équilibre est rompu sous l'influence de l'action extérieure. Il reste à éclaircir dans quelle mesure l'équilibre sera déplacé à la suite du changement déterminé d'un paramètre quelconque.

Une grande partie de l'exposé qui suit est consacrée à la résolution de ce dernier problème appliqué à différents cas concrets.

CHAPITRE VI

SYSTÈMES HOMOGÈNES UNITAIRES

§ 1. GAZ PARFAIT

Le gaz parfait se caractérise par l'absence de forces intermoléculaires et le volume évanescent des molécules par rapport au volume occupé par le gaz. L'état du gaz parfait est l'état hypothétique limite de tous les corps à une pression suffisamment basse et à une température suffisamment haute.

Par définition, le gaz parfait a uniquement une énergie cinétique qui ne dépend pas du volume, ce qui a été établi expérimentalement : lorsqu'on fait passer de l'air d'un récipient où il était sous pression dans un récipient vide, la détente de l'air ne provoque aucun changement de température de l'eau dans laquelle étaient immergés les deux récipients ; on a donc $Q = 0$. Le travail est également nul, car le volume du système pour les limites duquel on prend les parois limitant le volume total des récipients reste invariable. (Evidemment, il ne faut pas considérer que $A = 0$ parce que le gaz qui se dilate ne surmonte pas de contre-pression, car le vide n'a lieu qu'au premier moment qui suit l'ouverture du robinet sur le tube accouplant les deux récipients.)

Ainsi, conformément à (II.5)

$$\Delta U_T = 0 \quad \text{ou} \quad (\partial U/\partial V)_T = 0 \tag{VI.1}$$

c'est-à-dire qu'avec un gaz parfait, la transformation isothermique est en même temps isoénergétique. Comme le travail isothermique, réalisé lors de l'expansion d'un corps quelconque contre la pression extérieure $(P\,dV)_T$, correspond au travail accompli simultanément contre les forces de cohésion moléculaires $(\partial U/\partial V)_T\,dV$ [le facteur d'intensité $(\partial U/\partial V)_T$ peut être, par analogie avec P, dit *pression interne*], les égalités (VI.1) signifient aussi que la pression interne du gaz parfait est nulle.

A T = const, la variation de V conduit à la variation de P, c'est pourquoi non seulement $(\partial U/\partial V)_T = 0$, mais aussi $(\partial U/\partial P)_T = 0$. Par conséquent, *l'énergie du gaz parfait ne dépend que de la température* (*loi de Joule*, 1844) :

$$(\partial U/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_P = dU/dT$$

Examinons de quelle manière les relations thermodynamiques générales sont concrétisées si elles sont appliquées au gaz parfait.

Après avoir divisé l'équation (IV.16) par dV (à T = const) et en utilisant l'égalité (IV.18), on aura l'équation

$$(\partial U/\partial V)_T = T\,(\partial P/\partial T)_V - P$$

qui avec (VI.1) donne

$$(P_2/P_1)_V = (T_2/T_1)_V \tag{VI.2}$$

Il est évident que

$$(\partial H/\partial P)_T = 0 \tag{VI.3}$$

Alors l'équation (IV.23) se transforme en expression

$$(V_2/V_1)_P = (T_2/T_1)_P \tag{VI.4}$$

Les équations (VI.2) et (VI.4) expriment les *lois de Gay-Lussac* (1802).

En comparant (VI.1) et (VI.3) avec l'équation (II.10), on trouve que la grandeur PV ne dépend que de la température, c'est pourquoi à la température donnée

$$(PV)_T = \text{const} \tag{VI.5}$$

L'équation (VI.5) exprime la *loi de Boyle* (1662)-*Mariotte* (1676).

Les équations (VI.2), (VI.4) et (VI.5) peuvent prendre la forme

$$PV = \text{const}\cdot T \tag{VI.6}$$

Etant donné que P et T sont les facteurs d'intensité et V un facteur de capacité, la constante dans (VI.6) doit être proportionnelle à la masse du gaz, c'est-à-dire au nombre de moles. C'est pourquoi on aura pour une mole

$$PV = RT \tag{VI.7}$$

où R est une constante de gaz universelle qui, en vertu de la *loi d'Avogadro* (1811), ne dépend pas de la nature chimique du gaz.

Actuellement, l'équation d'état du gaz parfait (VI.7) est généralement dite *équation de Mendéléev-Clapeyron* *. Comme il est facile de voir de (VI.7) la constante de gaz R est numériquement égale au travail de détente de 1 mole de gaz parfait lors de son chauffage isobare réversible de 1 K.

La combinaison des équations (II.5), (III.9), (VI.1) et (VI.7) nous donne

$$\delta Q = C_V\,dT + RT\,d\cdot\ln V \tag{VI.8}$$

* L'équation (VI.7) était connue sous le nom d'équation de Clapeyron. Toutefois, comme l'a établi V. Kiréev, Clapeyron introduisit l'équation pour une quantité totale de gaz, qui contient donc des constantes individuelles dépendant de la quantité et de l'espèce du gaz, tandis que l'équation (VI.7) se rapportant à une mole fut déduite par D. Mendéléev en 1874.

En conformité avec (VI.4) sous P = const, la liaison entre V et T est linéaire, donc le deuxième membre de l'équation (IV.24) est nul, c'est-à-dire que C_P ne dépend pas de P. On peut montrer de façon analogue que C_V ne dépend pas de V. Par conséquent, C_P et C_V ne sont fonctions que de la température.

Les équations (III.11), (VI.1) et (VI.7) donnent

$$C_P - C_V = R \tag{VI.9}$$

Si l'on néglige dans les transformations chimiques le volume des corps solides et liquides, l'équation (III.1) est transformée en

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT \tag{VI.10}$$

où Δn est la variation du nombre de moles des agents gazeux.

C'est justement sous cette forme qu'on utilise généralement l'équation (III.1).

Mélanges de gaz parfaits *

On utilise souvent dans l'industrie des mélanges de gaz se trouvant sous une pression si petite qu'il est possible de négliger l'interaction entre les molécules (excepté l'interaction chimique), c'est-à-dire qu'on peut considérer que les constituants du mélange se comportent indépendamment les uns des autres. Les mélanges de ce genre sont dits *idéaux*. Parmi eux on trouve les mélanges gazeux d'un certain nombre d'usines chimiques, les gaz de carneau et de gueulard, l'air, les gaz d'échappement des moteurs à combustion interne et beaucoup d'autres.

Les mélanges de gaz parfaits sont caractérisés par l'additivité des pressions partielles et des volumes partiels.

On appelle pression partielle du constituant du mélange gazeux la pression qu'aurait exercée le gaz compris dans le mélange si l'on en avait éloigné les autres gaz à condition de conserver le volume et la température de départ. Par le terme volume partiel on entend le volume qu'aurait eu le gaz compris dans le mélange, si l'on en avait éloigné les autres gaz à condition de conserver les pressions et la température de départ **.

L'additivité des pressions partielles est exprimée par la *loi de Dalton* (1805)

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \tag{VI.11}$$

* Bien que cette division se rapporte aux systèmes à plusieurs constituants, il nous a toutefois semblé raisonnable d'examiner certaines propriétés des mélanges dans ce chapitre, car elles découlent directement des propriétés des gaz purs.

** Les notions de « pression partielle » et de « volume partiel » peuvent être illustrées comme suit. Supposons qu'à T, V = const, on a retiré du mélange tous les gaz excepté un. Alors la pression dans le système deviendra égale à la pression partielle du gaz restant. Si l'on comprime ensuite ce gaz d'une manière isothermique, le volume que l'on obtiendra, la pression totale (initiale) une fois atteinte, sera égal à son volume partiel.

où P est la pression totale; P_1, P_2, P_3, ... sont les pressions partielles des constituants respectifs.

L'additivité des volumes est exprimée par la *loi d'Amagat* (1893)

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \qquad \text{(VI.12)}$$

où V est le volume total du mélange; V_1, V_2, V_3, ... sont les volumes partiels des divers constituants.

L'équation de Mendéléev-Clapeyron est valable pour chacun des constituants du mélange de gaz parfaits. C'est pourquoi, en portant dans (VI.11) les valeurs de $P_i = n_i RT/V$, on aura l'équation d'état du mélange de gaz parfaits

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)\, RT/V \qquad \text{(VI.13)}$$

ou

$$P_i = PN_i \qquad \text{(VI.14)}$$

c'est-à-dire que la *pression partielle du constituant du mélange de gaz parfaits est égale au produit de la pression totale par la fraction molaire du constituant.*

En combinant les équations (VI.7) et (VI.12), on aura de façon analogue

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)\, RT/P \qquad \text{(VI.15)}$$

d'où

$$V_i = VN_i \qquad \text{(VI.16)}$$

c'est-à-dire que le *volume partiel du constituant du mélange de gaz parfaits est égal au produit du volume total par la fraction molaire du constituant.*

L'additivité des propriétés du mélange de gaz parfaits se généralise aussi à la capacité calorifique et à l'enthalpie. La formation d'un mélange de gaz parfaits à partir de corps purs se trouvant à une même température ne s'accompagne d'aucun effet thermique; en même temps l'égalité des pressions initiales n'est pas une condition nécessaire, car pour les gaz parfaits H ne dépend pas de P.

Lors de la formation du mélange, l'effet thermique est nul, tandis que le volume du mélange est, conformément à l'équation (VI.12), égal à la somme des volumes des constituants. Il résulte de là et de l'équation (II.11) que l'énergie du mélange se forme additivement par les énergies des constituants, ce qui donne la possibilité d'écrire l'équation (IV.16) sous la forme

$$dS = \left(\sum dU_i + \sum P_i\, dV\right)/T$$

Puisqu'en outre

$$dS_i = (dU_i + P_i\, dV)/T$$

on aura

$$dS = \sum dS_i \quad \text{ou} \quad S = \sum N_i S_i$$

(la constante d'intégration de cette dernière équation est nulle). De l'équation (IV.19) il résulte que

$$S_i = S_i^\circ - R \ln P_i \qquad \text{(VI.17)}$$

où S_i° est l'entropie molaire du constituant pris à l'état pur à la température donnée et sous $P_i = 1$.

Conformément à l'équation (IV.18) on aura

$$S_i = S_i^\circ + R \ln V_i \tag{VI.18}$$

où S_i° est l'entropie molaire du constituant pris à l'état pur à la température donnée et à $V_i = 1$.

Ainsi, pour le calcul de l'entropie du constituant du mélange de gaz parfaits, on peut mettre en jeu l'équation (IV.19) ou (IV.18), en remplaçant seulement P par P_i, V par V_i, S par S_i et n par n_i.

Il est indispensable de prendre en considération que $S \neq \sum N_i S_i^\circ$. La différence $S - \sum N_i S_i^\circ$ sera égale à la variation d'entropie en cas de mélange des gaz $\left(\Delta S \text{ lors de la diffusion de chaque constituant à partir de } V_i \text{ jusqu'à } \sum V_i\right)$. Cette dernière ne dépend pas de la nature des gaz, elle n'est définie que par leur concentration; en ce qui concerne la variation d'entropie lors du mélange de deux portions d'un même gaz, elle sera nulle (*paradoxe de Gibbs*) *.

Exemple 1. 1. Trouver à l'aide des équations (VI.7), (VI.8) et (VI.9) l'*équation de l'adiabatique* pour le gaz parfait. 2. De quelle manière faut-il disposer l'une par rapport à l'autre dans les coordonnées $P - V$ les courbes représentant les transformations adiabatique et isothermique?

Solution. 1. Pour la transformation adiabatique l'équation (VI.8) prendra la forme $R d \ln V = -C_V d \ln T$ ou après l'intégration $TV^{R/C_V} = \text{const}$, d'où conformément à (VI.7) et (VI.9) on aura $PV^k = \text{const}$, où l'*indice de l'adiabatique* $k = C_P/C_V$.

L'équation déduite n'est pas rigoureuse même pour le gaz parfait, car lors de sa déduction l'intégration a été effectuée en supposant que $k = \text{const}$, bien que $k = (1 + R/C_V)$ diminue avec l'accroissement de la température.

2. Contrairement à la détente isothermique, la détente adiabatique est accompagnée d'un refroidissement, la compression adiabatique, d'un chauffage **.

Par conséquent, l'adiabatique de détente dans le système de coordonnées $P - V$ se trouve au-dessous de l'isotherme de détente, l'adiabatique de compression, au-dessus de l'isotherme. En d'autres termes, la pente des adiabatiques est plus prononcée que celle des isothermes. [Ceci résulte aussi directement de la comparaison des équations (VI.5) ($T = \text{const}$) et $PV^k = \text{const}$ ($\delta Q = 0$).] C'est pourquoi pour la détente ou la compression du gaz à partir d'un volume initial donné jusqu'au volume final donné, il est plus utile que la transformation ait lieu d'une manière isothermique, mais non adiabatique, bien que lors d'une transformation isothermique l'énergie du gaz n'est pas libérée pour sa transformation en travail et le gaz ne sert que d'intermédiaire au cours de la transformation de la chaleur amenée de l'extérieur en travail de détente.

Exemple 2. Un récipient en palladium contenant de l'azote se trouve dans un réservoir rempli d'hydrogène dont la pression est maintenue constante. Le récipient est accouplé avec un manomètre. Comme on le sait, le palladium est perméable à l'hydrogène et imperméable à l'azote. Que se passera-t-il si l'on chauffe le récipient en palladium?

---

* En ce qui concerne le paradoxe de Gibbs, voir les ouvrages [A2] et [A6]

** Soulignons en même temps que le changement d'état du gaz parfait à la température constante est un exemple de la transformation où, si l'enthalpie est invariable, le « contenu de la chaleur » varie (en cas de détente $Q > 0$, de compression $Q < 0$).

Solution. Lors du chauffage, l'hydrogène sera diffusé dans le récipient en palladium jusqu'à ce que sa pression à l'intérieur du récipient devienne égale à la pression extérieure; le manomètre indiquera la pression totale.

Exemple 3. Un gaz constitué par 5,5 % de CO_2, 35,7 % de CO, 36,2 % de H_2 et 22,6 % de N_2 (en volume) arrive dans une tour de saturation où il est saturé en vapeur d'eau, après quoi il la quitte à $t = 90$ et $P = 760$ mm Hg. Calculer le volume et la composition du gaz sortant et la masse de l'eau entraînée pour tous les 100 m³ de gaz arrivant pour la saturation, si son humidité relative est égale à 0,85.

Solution. 100 m³ de gaz contiennent $0{,}055 \cdot 10^5 : 22{,}410 = 246$ moles de CO_2, 1592 moles de CO, 1615 moles de H_2 et 1008 moles de N_2, c'est-à-dire en tout 4461 moles. A $t = 90$ $P^\circ_{H_2O} = 526$ mm Hg ([D5], 5, 364). C'est pourquoi dans le gaz sortant $P_{H_2O} = 0{,}85 \cdot 526 = 447$ mm Hg et en conformité avec l'équation (VI.11) $P_{gaz} = 760 - 447 = 313$ mm Hg. Par conséquent, pour chaque m³ de gaz on aura $447 : 313 = 1{,}428$ m³ ou $1{,}428 \cdot 4461 \cdot 18 : (100 \cdot 1000) = 1{,}147$ kg de vapeur. Après saturation le volume du mélange est égal à $100 + 142{,}8 = 242{,}8$ m³; le gaz sortant aura la composition suivante: $5{,}5 \cdot 100 : 242{,}8 = 2{,}3$ % de CO_2, 14,7 % de CO, 14,9 % de H_2, 9,3 % de N_2 et 58,8 % de H_2O.

Exemple 4. Des gaz nitreux constitués par 132 g de NO, 115 g de O_2, 980 g de N_2 et 125 g de H_2O se trouvent dans le volume $V = 0{,}155$ m³ à $t = 30$. Trouver les pressions partielles des constituants du mélange.

Solution. Nombre total de moles

$$\sum n_i = \frac{132}{30} + \frac{115}{32} + \frac{980}{28} + \frac{125}{18} = 50$$

Composition en pour cent molaires:

$132 \cdot 100 : (30 \cdot 50) = 8{,}8$ % de NO; 7,2 % de O_2; 70,1 % de N_2 et 13,9 % de H_2O

D'après (VI.13) la pression totale

$$P = \frac{50 \cdot 82{,}06 \cdot 303{,}3}{0{,}155 \cdot 10^6} = 8{,}03$$

et les pressions partielles $P_{NO} = P \cdot N_{NO} = 8{,}03 \cdot 0{,}088 = 0{,}706$, $P_{O_2} = 0{,}577$, $P_{N_2} = 5{,}622$ et $P_{H_2O} = 1{,}115$.

Exemple 5. Déduire l'équation exprimant la variation d'entropie du gaz parfait comme fonction de deux variables, prenant successivement en qualité de variables P, V et T.

Solution. La combinaison des équations (IV.6) et (VI.8) donne après intégration

$$\Delta S = C_V \ln (T_2/T_1) + R \ln (V_2/V_1) \qquad \text{(a)}$$

En combinaison avec (VI.7) cette équation donne

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{RT_2/P_2}{RT_1/P_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} =$$
$$= (C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ce qui conduit, en conformité avec (VI.9), à

$$\Delta S = C_P \ln (T_2/T_1) + R \ln (P_1/P_2) \qquad \text{(b)}$$

Après avoir écrit cette dernière équation sous la forme

$$\Delta S = C_P \ln (P_2V_2/P_1V_1) + R \ln (P_1/P_2) =$$
$$= C_P \ln (P_2/P_1) + C_P \ln (V_2/V_1) - R \ln (P_2/P_1)$$

on obtient, compte tenu de (VI.9),

$$\Delta S = C_V \ln (P_2/P_1) + C_P \ln (V_2/V_1) \qquad \text{(c)}$$

Exemple 6. Deux récipients d'une même capacité sont séparés par un robinet; un de ces récipients contient 1 mole de gaz parfait, tandis que le second est vide. En partant des résultats obtenus dans l'exemple précédent, évaluer ΔS dans la transformation qui aura lieu immédiatement après l'ouverture du robinet, et démontrer que la constante de (IV.26) est égale à la constante de Boltzmann, c'est-à-dire au rapport de la constante de gaz universelle au nombre d'Avogadro.

Solution. Puisque la transformation est isothermique, conformément à l'équation (a) de l'exemple 5

$$S_2 - S_1 = R \ln (V_2/V_1) = R \ln 2$$

En même temps, en conformité avec l'équation (IV.26)

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln w_2 - \text{const} \ln w_1 = \text{const} \ln (w_2/w_1)$$

ou bien en vertu de la proportionnalité w et de la probabilité mathématique w_{mat}

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln \frac{(w_{\text{mat}})_2}{(w_{\text{mat}})_1}$$

Puisque la probabilité mathématique du séjour de chaque molécule dans un récipient (quelconque) est égale à $^1/_2$, la probabilité du séjour de toutes les molécules dans un même récipient, c'est-à-dire $(w_{\text{mat}})_1$, est égale à $(^1/_2)^N$. La probabilité de l'équipartition des molécules, c'est-à-dire $(w_{\text{mat}})_2$, est égale à 1. C'est pourquoi $S_2 - S_1 = \text{const} \ln 2^N = \text{const}\, N \ln 2$, ce qui donne, par comparaison avec la quantité $S_2 - S_1 = R \ln 2$ calculée auparavant, const $= R/N = k$.

Exemple 7. Calculer ΔS dans la transformation de condensation de la vapeur d'eau surfondue si $t = 25$ et $P = 1$ en tenant compte de ce que pour H_2O (l) à $t = 25$ $(\partial V/\partial T)_P = 0{,}004644$. Admettre que la vapeur d'eau est un gaz parfait.

Solution. Puisque la vapeur est surfondue, sa condensation sera une transformation irréversible, c'est pourquoi pour trouver ΔS, on se représente mentalement la condensation comme si elle était réversible. Pour ceci, on procède à la détente d'équilibre isothermique de la vapeur d'eau à partir de la pression atmosphérique (P_1) jusqu'à la pression de la vapeur saturante à $t = 25$ (P_2), et ensuite on la condense:

$$\begin{array}{ccc} H_2O\,(g,\ t=25,\ P=1) & \xrightarrow{\Delta S=?} & H_2O\,(l,\ t=25,\ P_2=0{,}03126) \\ \Big|\ \Delta S_1 & & \uparrow\ \Delta S_2 \\ \longrightarrow H_2O\,(g,\ t_1=25,\ P_2=0{,}03126) & & \end{array}$$

En se servant des équations (IV.8), (IV.19) et (VI.7), on trouve

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{(\Delta H\ \text{cond})_{298}}{298{,}2} =$$

$$= -4{,}576 \lg \frac{0{,}03126}{1} + \frac{-10480}{298{,}2} = 6{,}886 + (-33{,}144) = -\ 28{,}258$$

La transformation examinée peut être également réalisée par un autre procédé indirect réversible: 1) chauffer la vapeur d'eau sous $P_1 = 1$ à partir de $t_1 = 25$ jusqu'à $t_2 = 100$; 2) condenser la vapeur en eau; 3) refroidir l eau

jusqu'à $t = 25$ et, enfin, 4) réduire la pression au-dessus de l'eau à partir de $P_1 = 1$ jusqu'à $P_2 = 0{,}03126$:

$$\begin{array}{ccc} H_2O\,(g,\ t_1=25,\ P_1=1) & \xrightarrow{\Delta S=?} & H_2O\,(l,\ t_1=25,\ P_2=0{,}03126) \\ \Big\downarrow \Delta S_1' & & \Big\uparrow \Delta S_4' \\ H_2O\,(g,\ t_2=100,\ P_1=1) & \xrightarrow{\Delta S_2'} H_2O\,(l,\ t_2=100,\ P_1=1) \xrightarrow{\Delta S_3'} & H_2O\,(l,\ t_1=25,\ P_1=1) \end{array}$$

Il est évident que $\Delta S = \Delta S_1' + \Delta S_2' + \Delta S_3' + \Delta S_4'$ ou bien selon les équations (IV.8, 19, 21)

$$\Delta S = \int\limits_{298}^{373} (C_P)^g_{H_2O} \frac{dT}{T} + \frac{(\Delta H_{cond})_{373}}{373{,}2} + \int\limits_{373}^{298} (C_P)^l_{H_2O} \frac{dT}{T} + \int\limits_{1}^{0{,}03126} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^l_{H_2O} dP$$

Puisque le calcul à l'aide de ce procédé doit donner un résultat qui ne diffère en rien de celui qui a été calculé auparavant, on s'en servira pour évaluer une des quantités figurant dans cette somme. Par exemple, on calcule la chaleur de vaporisation de l'eau à $t_2 = 100$.

En négligeant le dernier terme de l'équation et en substituant dans l'équation de calcul la valeur $(C_P)^g_{H_2O} = 8{,}22 + 0{,}15 \cdot 10^{-3}T + 1{,}34 \cdot 10^{-6}T^2$ (voir *Tableau 4*, page 66), on aura $-28{,}258 = 1{,}897 + (\Delta H_{cond})_{373}/373{,}2 + (-4{,}049)$ d'où $\Delta H_{cond} = -9745$, ou $\Delta H_{vap} = 9745$, ce qui diffère de 0,4 % par rapport à la valeur du tableau.

§ 2. ÉQUATIONS D'ÉTAT DU GAZ RÉEL

Dans son ouvrage « Quelques considérations supplémentaires concernant l'élasticité de l'air » * M. Lomonossov établit en 1749 « ...que la densité de l'air, lorsque la compression est grande, n'est pas proportionnelle à son élasticité » et expliqua ce fait par les dimensions finies des particules. Néanmoins, on continua plusieurs dizaines d'années à considérer comme incontestable le fait que la diminution du volume est proportionnelle à l'accroissement de la pression. Ce n'est qu'à la fin du XVIIIe siècle qu'on s'est aperçu que certains gaz se compriment plus fortement que l'air et que, si la pression augmente, ils sont susceptibles de se liquéfier. La transformation des gaz en liquide n'était aucunement prévue par la théorie de l'état de gaz parfait.

L'analyse des données expérimentales montre que même dans les conditions normales le calcul d'après (VI.7) pour certains gaz (par exemple, pour les hydrocarbures supérieurs) donne un écart de 2 à 3 %. Aux pressions très hautes, les erreurs deviennent particuliè-

* L'unique gaz connu à la première moitié du XVIIe siècle était l'air.

rement importantes (sous $P = 500$ jusqu'à 600 %) *. L'équation (VI.7) fut largement appliquée non parce que l'état réel des gaz est proche de l'état de gaz parfait que parce qu'elle était simple, et aussi parce que les données nécessaires pour le calcul d'après des équations plus précises faisaient défaut.

Le problème de la description des propriétés du gaz réel aurait été résolu par une équation d'état, qui aurait donné des résultats également exacts dans n'importe quel intervalle de P et T. Toutefois, la thermodynamique ne peut proposer une telle équation.

L'équation

$$PV = RT\,(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \ldots)$$

où B, C, D ... sont deuxième, troisième, quatrième, etc., *coefficients du viriel*, est l'unique équation théoriquement fondée.

Ces coefficients ne dépendent que de la température; on les calcule en se fondant sur les lois de la mécanique statistique à l'aide desquelles on peut obtenir les équations générales pour le calcul des coefficients du viriel, traduisant les interactions paires (B), triples (C), quadruples (D), etc., des particules du gaz. Pour le calcul, on se sert des relations qui établissent la liaison entre l'énergie d'interaction des molécules, leur distance et leur disposition. On est parvenu à établir que pour les petites pressions, le coefficient B est supérieur à C, que ce dernier s'accroît avec l'accroissement de la pression, etc.

Pour une pression relativement basse ($\sim< 0{,}5\ P_{cr}$), on peut s'en tenir au second coefficient du viriel, c'est-à-dire se servir de l'équation $PV = RT\,(1 + B/V)$ qui tient compte uniquement des impacts paires**. Cette équation est la plus répandue. Pour un grand nombre de gaz les valeurs de B sont tabulées et exprimées sous forme de polynôme $B = \varphi\,(T)$.

Lorsqu'on tient compte non seulement de B, mais aussi de C, l'équation d'état donne des résultats satisfaisants jusqu'à P_{cr} (à $T > T_{cr}$).

L'équation d'état du viriel, qui est l'unique équation théoriquement fondée de l'état des gaz réels, n'est pas appliquée très largement étant donné la complexité de la définition de ses coefficients

---

* On doit distinguer ces écarts de ceux qui sont dus à l'association des molécules (par exemple NO_2 en N_2O_4) et atteignent parfois, même à des pressions insignifiantes, une très grande valeur. Dans beaucoup de cas, l'association des molécules peut être traduite par l'équation d'état du gaz parfait (voir ch. XIII).

** Dans ce cas, la relation mentionnée (pour les molécules sphériques) a la forme $B = 2\pi N \int_0^\infty [1 - \exp(-E/kT)]\, r^2\, dr$ (où r est la distance entre les molécules, E l'énergie potentielle exprimée comme fonction de r).

et le fait que l'on ne peut déterminer avec une petite erreur que le second coefficient du viriel (pour cela, il convient souvent de faire appel à la dépendance $P - V - T$).

Actuellement, plus de 150 équations d'état proposées par différents chercheurs sont connues *. Une partie des équations sont fondées sur des notions théoriques, mais la majorité d'entre elles ont été trouvées grâce au traitement mathématique des données expérimentales. Un grand nombre d'équations empiriques ont été élaborées pour des corps déterminés (la plus grande partie pour H_2O, ainsi que pour CO_2, NH_3, etc.). Citons quelques équations d'état.

Van der Waals proposa en 1871 l'équation

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \qquad \text{(VI.19)}$$

pour caractériser non seulement le changement d'état du gaz, mais aussi celui du liquide. Toutefois, quantitativement cette équation ne correspond pas toujours aux données expérimentales. Elles sont mieux représentées non pas par les isothermes, mais par les isobares; en outre, les valeurs des constantes a et b sont, dans les conditions normales, approximativement égales à la moitié des valeurs calculées à partir des paramètres critiques. Pour les pressions élevées l'équation (VI.19) ne convient pas du tout.

D. Berthelot précisa en 1903 l'équation (VI.19) après avoir supposé que la constante a est inversement proportionnelle à la température; l'équation qu'il a déduite prend souvent la forme:

$$PV = RT\left[1 + \frac{9PT_{cr}}{128P_{cr}T}\left(1 - 6\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)\right] \qquad \text{(VI.20)}$$

où T_{cr} et P_{cr} sont la température et la pression critiques (pour certains corps elles sont mentionnées dans l'Appendice 9).

Cette équation est valable pour des pressions relativement petites; elle est largement mise en jeu pour le calcul des différentes propriétés s'il faut introduire les corrections sur les gaz non parfaits (voir page 473).

L'équation de Beattie-Bridgeman (1927) présente un intérêt pratique:

$$PV^2 = RT\left[V + B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]\left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{V}\right) \qquad \text{(VI.21)}$$

les constantes de cette équation figurent dans le *Tableau 6* pour un certain nombre de gaz. Cette équation est parfois écrite de la manière suivante:

$$P = RT/V + \beta/V^2 + \gamma/V^3 + \delta/V^4 \qquad \text{(VI.22)}$$

où

$$\beta = RT\,B_0 - A_0 - Rc/T^2$$

* La monographie [B15], où l'on peut trouver le bulletin des équations, est consacrée à l'étude de l'équation d'état du gaz réel.

Tableau 6

Constantes de l'équation d'état (VI.21) pour quelques gaz *

Gaz	A_0	$a \cdot 10^3$	$B_0 \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-4}$	Intervalle de température, °C de	à	P_{max}, atm	V_{min}, cm³/mole
Ar	1,2907	23,28	39,31	0,0	5,99	—150	400	114	167
He	0,0216	59,84	14,00	0,0	0,0040	—252	400	102	100
Kr	2,4230	28,65	52,61	0	14,89	0	300	415	
Ne	0,2125	21,96	20,60	0,0	0,101	—217	400	106	118
H_2	0,1975	—5,06	20,96	—43,59	0,0504	—244	200	103	100
H_2**	0,12404	56,18	20,22	—7,22	2,00	—70	300	1000	65
H_2***	0,12404	56,18	17,50	—19,68	2,00	—70	300	1000	37
N_2	1,3445	26,17	50,46	—6,91	4,20	—149	400	134	182
O_2	1,4911	25,62	46,24	4,21	4,80	—117	100	103	111
NH_3	2,3930	170,31	34,15	191,12	476,87	—35	325	130	340
CO	1,3445	26,17	50,46	—6,91	42,00				
CO_2	5,0065	71,32	104,76	72,35	66,00	0	100	111	182
CF_2Cl_2	23,7	305	590	622	0	30	126	18,5	1,430
CH_4	2,2769	18,55	55,87	—15,87	12,83	0	200	243	167
C_2H_4	6,1520	49,64	121,56	35,97	22,68	0	200	286	125
C_2H_6	5,8800	58,61	94,00	19,15	90,00	25	250	193	200
C_3H_8	11,9200	73,21	181,00	42,93	120,00	97	275	305	100
iso-C_4H_8	16,9600	108,60	242,00	87,50	250,00	150	250	250	111
n-C_4H_{10}	17,7940	121,61	246,20	94,23	350,00	150	300	118	280
C_5H_{12}, néopentane	23,3300	151,74	335,60	133,58	400,00				
n-C_7H_{16}	54,520	200,66	708,16	191,79	400,001	275	350	315	200
CH_3OH	33,309	92,46	603,62	99,29	32,03				
N_2+3H_2**	3,000	21,36	25,03	—15,16	16,00				
N_2+3H_2***	3,489	28,56	21,42	—30,58	16,00				
Air	1,3012	19,31	46,11	—11,01	4,34	—145	200	177	125

* Lors du calcul des constantes, le volume du gaz est exprimé en litres.
** Au-dessous de la densité critique.
*** Au-dessus de la densité critique.

$$\gamma = -RT\,B_0 b + A_0 a - RB_0 c/T^2$$

$$\delta = RB_0 bc/T_2$$

L'équation (VI.21) traduit assez bien la compressibilité des gaz et c'est pourquoi on peut s'en servir pour les calculs des valeurs de $P - V - T$ dans un large intervalle de P et T.

Aux très hautes P et T $[(P/P_{cr}), (T/T_{cr}) \geqslant 3]$, la compressibilité des gaz peut être exprimée à l'aide de l'équation simple

$$PV = A + BP + CT \qquad \text{(VI.23)}$$

correspondant à la linéarité des isothermes $PV = \varphi(P)$ (voir fig. 31) et des isobares $PV = \varphi(T)$. Cette équation fut proposée par A. Rosen (1945) qui la vérifia sur six gaz ; l'écart par rapport aux données expérimentales constitue 0,15 à 2,2 %.

On indique ci-dessous les valeurs de PV/PT pour l'azote à 0° et 1000 atm calculées à l'aide de différentes équations (valeur observée de $PV/PT = 2{,}0685$) :

Equation	(VI.7)	(VI.19)	(VI.20)	(VI.21)	(VI,23)
PV/PT	1,000	2,442	1,650	2,010	2,045

Bien que ces résultats montrent qu'on est en droit d'utiliser quelques-unes des équations considérées, ils ne peuvent toutefois aboutir à aucune conclusion générale, car ils se rapportent à un seul gaz pris à un état choisi d'une manière aléatoire.

Le calcul à l'aide de l'une de ces équations doit être fait avec précaution, car il existe pour chaque gaz un intervalle de P et T bien déterminé et très variable selon les gaz en dehors des limites duquel l'équation donnée peut aboutir à des erreurs importantes. Ainsi, par exemple, l'équation (VI.21) ne donne, aux dires de ses auteurs, une bonne coïncidence avec l'expérience (écart dans les limites de 0,16 à 0,18 %) que jusqu'à une pression de l'ordre de 100 atm.

Plus la précision exigée des équations d'état est grande, plus celles-ci sont complexes et plus elles sont difficiles à utiliser. A titre d'exemple, on peut citer l'équation suivante :

$$PV = RT\,(1 + B/V + C/V^2 + D/V^4 + E/V^6 + F/V^8)$$

Elle contient 25 constantes, car chacun des coefficients de l'équation est exprimé, à son tour, par le polynôme de la forme

$$B = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^4 + b_5/T^6$$

Toute équation d'état est une équation d'interpolation, c'est-à-dire que l'on peut s'en servir dans l'intervalle des températures et des pressions pour lesquelles elle est recommandée. Toutefois, même dans cet intervalle les équations les plus sûres ne sont pas toujours suffisamment exactes pour le calcul des différentes propriétés du gaz. Par exemple, l'équation (VI.21) ne peut être considérée comme satisfaisante pour le calcul de $C_p = \varphi(P)$, car la valeur $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ peut considérablement différer d'une vraie valeur de cette dérivée. Généralement l'équation (VI.23) ne représente pas les dérivées secondes, car il en découle que $(\partial^2 V/\partial T^2)_P = 0$.

Exemple 8. Trouver à l'aide de l'équation (VI.19) le volume d'un réservoir destiné au bioxyde de carbone, qui doit contenir 1 molécule-kg de gaz à $P = 50$ et $t = 100$, si les constantes a et b sont respectivement égales à $3{,}604 \cdot 10^6$ et 42,8.

Solution. Le plus simple est de faire le calcul par la méthode de sélection. A titre d'orientation, on se servira de l'équation (VI.7) : $V = 82{,}06 \cdot 373{,}2 : 50 = 612{,}5$.

En portant la valeur trouvée de V dans (VI.19) on obtiendra $P = 44{,}2$, ce qui est bien inférieur à la pression donnée. En se donnant des plus petites valeurs de V, on trouve que $P = 50$ pour $V \approx 530$. Par conséquent, le volume du réservoir doit être égal à $V = 530 \cdot 1000 : 1000 = 530$ l.

La valeur expérimentale de V étant de 513 l, la pression réelle dans le réservoir sera quelque peu inférieure à la pression donnée.

Mélanges de gaz réels *

La diversité de la composition des mélanges gazeux ainsi que les intervalles de température et de pression utilisés dans l'industrie sont si grands qu'il est impossible d'obtenir des données exhaustives de la dépendance $P - V - T - N$ même pour les mélanges qui du point de vue technique sont les plus importants. C'est pourquoi la prédiction des relations $P - V - T - N$ pour les mélanges revêt une grande importance, notamment d'après les données de $P - V - T$ pour les gaz purs correspondants.

Les équations (VI.14) et (VI.16) sont incompatibles et fausses pour les mélanges fortement comprimés. Les gaz réels ne peuvent correspondre simultanément aux deux équations; ces dernières deviennent indépendantes. Ainsi, les propriétés du mélange Ar — C_2H_4 sont décrites d'une manière satisfaisante par l'équation (VI.14), tandis que les propriétés du mélange d'azote et d'hydrogène sont bien traduites par l'équation (VI.16). L'équation (VI.12) correspond plus souvent aux données expérimentales que (VI.11).

La combinaison des équations (VI.14) et (VI.17) pour les gaz fortement comprimés donne des résultats peu satisfaisants; la compressibilité du mélange peut être trouvée par la combinaison de (VI.11) avec différentes équations d'état des gaz purs sous forme générale d'après l'équation $P = \Sigma\varphi_i\,(T,\ V,\ N_i)$ [où $\varphi_i\,(T,\ V,\ N_i)$ est égal à la pression qu'aurait le constituant pour lequel l'équation d'état donnée est valable à la température et au volume molaire du mélange]. Ainsi, en considérant comme possible l'application de l'équation (VI.19), on aura

$$P = RT \sum \frac{N_i}{V - N_i b_i} - \frac{1}{V^2} \sum a_i N_i^2 \qquad \text{(VI.24)}$$

On peut trouver des équations analogues en combinant l'équation (VI.11) avec (VI.20), (VI.21), etc. Toutes ces équations ne peuvent prétendre à une grande précision à cause de l'inexactitude des équations de départ et parce que l'interaction des différentes molécules n'a pas été prise en considération.

Pour le calcul, on peut aussi se servir de l'équation qui a été obtenue par la combinaison de (VI.12) avec l'équation d'état du gaz réel correspondante. Dans ce cas, dans l'équation

$$V = \Sigma N_i \varphi_i\,(P,\ T)$$

on substitue pour chaque constituant la valeur $\varphi_i\,(P,\ T)$ prise dans l'équation d'état du gaz pur. Ce procédé est plus compliqué, car pour le calcul les valeurs des volumes partiels des constituants doivent être choisies de manière à satisfaire à l'équation (VI.12) tout

* Voir la première note au bas de la page 138.

en donnant lors de la substitution dans l'équation choisie d'état du gaz pur des valeurs concordantes de la pression (cette pression pour le volume donné du mélange est justement la valeur cherchée).

Des équations qui se fondent sur des méthodes spéciales de combinaison des constantes des équations des gaz purs ont également été proposées.

Par exemple, en partant de (VI.21), Beattie (1929) a recommandé l'équation

$$P = \frac{RT}{V^2}\left(1 - \frac{c_m}{VT^3}\right)\left[V + (B_0)_m\left(1 - \frac{b_m}{V}\right)\right] - \frac{(A_0)_m}{V^2}\left(1 - \frac{a_m}{V}\right) \tag{VI.25}$$

dont les coefficients sont égaux à

$$\left.\begin{array}{c}(A_0)_m = [\sum N_i \sqrt{(A_0)_i}]^2, \quad a_m = \sum N_i a_i, \quad (B_0)_m = \sum N_i (B_0)_i \\ b_m = \sum N_i b_i \quad \text{et} \quad c_m = \sum N_i c_i\end{array}\right\} \tag{VI.26}$$

On a intérêt à appliquer l'équation (VI.25) dans la mesure où les constantes de (VI.21) sont connues pour un grand nombre de gaz qui sont importants du point de vue technique (voir *Tableau 6*, page 146). Néanmoins, le calcul exige beaucoup de temps et n'est suffisamment sûr que jusqu'aux pressions de l'ordre de 300 à 500 atmosphères.

On peut aussi se servir de l'équation de Bartlett (1927)

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + \ldots \tag{VI.27}$$

où P, P_1, P_2, . . . sont prises à température égale et pour un même volume molaire égal au volume molaire du mélange.

L'équation (VI.27) peut être considérée comme l'équation modifiée (VI.11); pour le mélange de gaz parfaits, ces deux équations deviennent identiques.

I. Kritchevski et Y. Kazarnovski ont proposé l'équation d'état

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + \varphi(V, N_2)$$

où φ est une fonction qui ne dépend que de la température.

Plus la différence $P_1^\circ - P_2^\circ$ est importante, plus la fonction φ sera grande; le changement de signe de $\varphi(V, N_2)$ coïncide avec le changement de signe de $P_1^\circ - P_2^\circ$. C'est pourquoi on est en droit de supposer que ces quantités sont proportionnelles l'une à l'autre et l'équation précédente prend la forme:

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + aN_1N_2(P_1^\circ - P_2^\circ) \tag{VI.28}$$

où P_1° et P_2° sont les pressions des constituants purs dont les volumes molaires sont égaux au volume molaire du mélange gazeux, a est une constante caractéristique pour le mélange donné.

L'équation (VI.28) fut généralisée par I. Kritchevski et V. Markov (1940) au mélange ternaire

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + P_3^\circ N_3 + a_{1,2} N_1 N_2 (P_1^\circ - P_2^\circ) + \\ + a_{2,3} N_2 N_3 (P_2^\circ - P_3^\circ) + a_{1,3} N_1 N_3 (P_1^\circ - P_3^\circ) \quad \text{(VI.29)}$$

où $a_{1,2}$, $a_{2,3}$ et $a_{1,3}$ sont les constantes des équations pour les mélanges binaires correspondants.

L'équation de Kritchevski-Kazarnovski se distingue par une haute précision aussi bien pour les basses que pour les hautes pressions; l'erreur moyenne du calcul constitue $\sim$0,5 %. Elle permet d'effectuer les calculs avec un petit nombre de données et le calcul se simplifie sensiblement si le mélange ne contient pas de constituants polaires, car la constante a ne dépend alors pas de la température *.

Le *Tableau 7* illustre la précision relative de quelques-unes des équations examinées pour un certain nombre de mélanges gazeux.

Tableau 7

Précision relative de certaines équations d'état pour les mélanges
(erreurs maximales et moyennes en %)

Equation	$Ar-C_2H_4$ $t = 25$ $P = 1$ à 125		N_2-H_2 $t = 0$ à 300 $P = 1$ à 1000		H_2-CO_2 $t = 0$ à 200 $P = 50$ à 500		N_2-CO_2 $t = 0$ à 200 $P = 50$ à 500	
	max	moy	max	moy	max	moy	max	moy
(VI.14)	9,0	3,0	24,0	—	—	—	—	—
(VI.16)	31,5	16,0	1,66	0,45	15,0	5,4	—	—
(VI.25)	—	—	9,0	3,4	—	—	—	—
(VI.27)	10,6	6,0	7,87	1,16	19,5	6,5	9,4	2,15
(VI.28)	1,62	0,40	2,06	0,65	2,2	0,80	2,6	1,18

Exemple 9. Calculer à l'aide de l'équation (VI.25) la pression de 1 mole du mélange de $H_2 + CO$ (2 : 1), si sa densité est égale à 0,01166 à $t = 25$ °C.

Solution. En vertu des données du *Tableau 6* (page 146), calculer d'après (VI.26) les coefficients

$$\sqrt{(A_0)_m} = 0{,}667\sqrt{0{,}12404} + 0{,}333\sqrt{1{,}3445} = 0{,}621$$

$$a_m = 0{,}667 \cdot 0{,}05618 + 0{,}333 \cdot 0{,}02617 = 0{,}04618$$

$$(B_0)_m = 0{,}667 \cdot 0{,}02022 + 0{,}333 \cdot 0{,}05046 = 0{,}0303$$

$$b_m = 0{,}667 \cdot (-0{,}00722) + 0{,}333\,(-0{,}00691) = -0{,}007117$$

$$c_m = 0{,}667 \cdot 20\,000 + 0{,}333 \cdot 420\,000 = 153\,200$$

* A. Rosen (1941) et M. Tiomkine (1943) ont démontré que l'équation de Kritchevski-Kazarnovski peut être déduite à partir de l'équation d'état théoriquement fondée avec le deuxième coefficient du viriel (voir page 144); M. Tiomkine a aussi démontré qu'en général la constante a dépend de la température.

Ensuite, à l'aide de (VI.25), on trouve

$$P=\frac{0{,}08206\cdot 298{,}2}{0{,}08576^2}\left(1-\frac{153\,200}{0{,}08576\cdot 298{,}2^3}\right)\times$$

$$\times\left[0{,}08576-0{,}0303\left(1-\frac{0{,}007117}{0{,}08576}\right)\right]-\frac{0{,}621}{0{,}08576^2}\left(1-\frac{0{,}04618}{0{,}08576}\right)=344{,}6$$

ce qui diffère de 1,5 % par rapport à la valeur expérimentale (350 atm). Le calcul à l'aide de l'équation (VI.13) aurait donné un écart de 18,5 %.

Exemple 10. On donne ci-dessous les pressions de l'hydrogène, de l'azote et du mélange azote-hydrogène (1 : 3) de densité égale, calculées à l'aide des coefficients de compressibilité correspondants :

P	0,00100	0,00100	0,00180	0,00180
t	—50	—100	0	100
$P^\circ_{H_2}$	214	367	567	782
$P^\circ_{N_2}$	170	377	631	1013
P	207	369	578	818

Evaluer l'équation (VI.28) pour le mélange azote-hydrogène et calculer l'erreur moyenne pour les conditions données, comparant les résultats de calcul avec les résultats obtenus à l'aide de l'équation (VI.27).

Solution. En se servant des pressions données, on calcule les valeurs de $\varphi(V, N_2)$ dans (VI.28) dont les quotients par le produit des fractions molaires

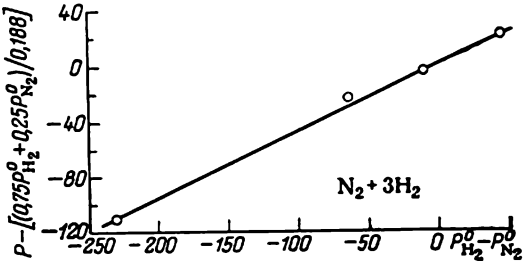


Fig. 27. Compressibilité des mélanges gazeux.
Vérification de l'équation (VI.28). (Voir l'exemple 10.)

des constituants du mélange sont portés sur le diagramme en face de la différence $P^\circ_{H_2}-P^\circ_{N_2}$ (fig. 27). On trace par les points obtenus (et par l'origine des coordonnées) une droite, dont l'inclinaison (0,47) est égale à la constante de l'équation (VI.28). On obtient donc l'équation

$$P=P^\circ_{H_2}N_{H_2}+P^\circ_{N_2}N_{N_2}+0{,}47N_{H_2}N_{N_2}(P^\circ_{H_2}-P^\circ_{N_2})$$

qui satisfait aux mélanges azote-hydrogène de composition quelconque. L'erreur moyenne du calcul est inférieure à 0,2 %.

Le calcul à l'aide de l'équation (VI.27) donne une erreur moyenne de 1,4 %

§ 3. FUGACITÉ

L'utilisation pratique des équations d'état implique des calculs difficiles et prend beaucoup de temps. Par exemple, lors de la transformation isothermique la variation d'énergie de Gibbs sera, con-

formément à l'équation (V.25), égale à $\int_1^2 V\,dP$. Mais pour trouver cette intégrale, il est indispensable de substituer dans l'expression sous le signe somme V en fonction de P (ou bien P en fonction de V). Pour un gaz parfait ce problème a une solution très simple en conformité avec l'équation de Mendéléev-Clapeyron

$$\Delta G_T = RT \ln (P_2/P_1) \tag{VI.30}$$

Il en va tout autrement avec le gaz réel, pour lequel il est impossible de prendre l'intégrale $\int V\,dP$ dans le cas général, c'est-à-dire avec P et T quelconques.

Lewis a proposé en 1901 un autre moyen pour simplifier le calcul: il a introduit une certaine fonction f de P, dite *fugacité* (de l'anglais *fugacity*, volatilité), dont la substitution à la pression dans l'équation (VI.30) donne la possibilité d'utiliser cette dernière pour le gaz réel.

Bien que formel, ce moyen permet de résoudre ce problème. En remplaçant la pression par la fugacité, nous conservons la forme mathématique simple qu'ont les dépendances thermodynamiques pour le gaz parfait.

Ainsi, la nouvelle fonction est définie par l'équation

$$\left.\begin{aligned} &\Delta G_T = RT \ln (f_2/f_1), \quad \text{ou} \quad dG_T = RT\,d \ln f \\ &\text{ou} \\ &G = RT \ln f + \varphi(T) \quad \text{ou} \quad f = \varphi(T) \exp (G/RT) \end{aligned}\right\} \tag{VI.31}$$

C'est pourquoi en conformité avec (V.25)

$$(\partial \ln f/\partial P)_T = V/RT \tag{VI.32}$$

d'où

$$RT \ln (f_2/f_1) = \int_1^2 V\,dP \tag{VI.33}$$

De (VI.32) il résulte que les valeurs de f pour des pressions élevées (et de basses températures) diffèrent considérablement de P. Ainsi, à $t = 0$ et $P = 1200$ $f_{CO} = 2663$, à $t = 0$ et $P = 1000$ $f_{NH_3} = 204$, et pour N_2 à $t = -75$ et $P = 6000$ $f \approx 2 \cdot 10^6$, c'est-à-dire que la fugacité devient incommensurable avec la pression.

La fugacité peut être définie comme la pression que doit produire le système réel considéré pour exercer la même action que le système idéal. On peut donc l'appeler pression corrigée (efficace). Elle caractérise l'écart relativement à l'état idéal et, tout comme la pression pour le gaz parfait, elle peut être considérée comme la mesure de dispersité du corps, c'est-à-dire la tendance de ce dernier à occuper

un plus grand volume. Lorsque le gaz réel s'approche de l'état idéal, f se rapproche en grandeur de P, de sorte que pour le gaz parfait, à toutes les pressions, les deux valeurs deviennent égales *, c'est-à-dire

$$\lim_{P \to 0} (f/P) = 1$$

On peut y voir que la dimension de f se confond avec la dimension de P.

Il est à souligner que le remplacement de P par f dans les équations du gaz parfait lors du passage au gaz réel n'est valable que pour la transformation isothermique, car conformément à (VI.31) la fugacité est une fonction isothermique spécifique.

Pour la caractéristique du degré d'écart du gaz par rapport à l'état idéal, on introduit également la grandeur

$$\gamma = f/P \qquad \text{(VI.34)}$$

qu'on appelle *coefficient d'activité* ou bien *coefficient de fugacité*.

1. Etat standard

Gaz

Puisque la valeur absolue de l'énergie de Gibbs est inconnue, il est aussi impossible de déterminer la valeur absolue de f (à l'exception du gaz parfait pour lequel $f = P$); c'est pourquoi il faut avant tout introduire un certain état standard, qui doit servir de point zéro pour cette fonction. On aurait pu choisir l'état du gaz à la pression P^* infiniment petite, quand $f^* = P^*$, néanmoins ce n'est pas commode car la valeur $\ln P^* = -\infty$ entrera dans (VI.31).

En *qualité d'état standard du gaz pur on prend à chaque température l'état hypothétique* du gaz parfait, dont la fugacité à cette température est égale à l'unité, et l'enthalpie est égale à celle du gaz réel à la même température et à la pression nulle. L'idée d'état standard du gaz peut être illustrée par l'expérience imaginaire suivante (fig. 28) : le gaz réel, qui se trouve dans un état quelconque (point a) est soumis tout d'abord à la détente isothermique jusqu'à la pression infinitésimale P^* (voir aussi fig. 7, page 48) et ensuite à la compression d'après l'isotherme du gaz parfait jusqu'à $P = 1$. Son état correspondra alors au point 0, où $f = P = 1$.

Comparant le dessin supérieur avec le dessin inférieur, on voit que si à une certaine (haute) pression les isothermes des gaz réel et

* Cette condition est nécessaire, car la comparaison des équations $dG = RT\, d \ln P$ et $dG = RT\, d \ln f$ montre seulement que f est proportionnelle à P pour le gaz parfait.

parfait se coupent, c'est-à-dire si $f = P$ (point b — c), ceci ne signifie pas du tout que les deux gaz se trouvent au même état thermodynamique (en ce point les énergies de Gibbs des gaz réel et parfait sont égales, mais les enthalpies diffèrent).

Quoique l'état standard ne puisse correspondre à l'état réel du corps, on pourra considérer que dans les conditions habituelles

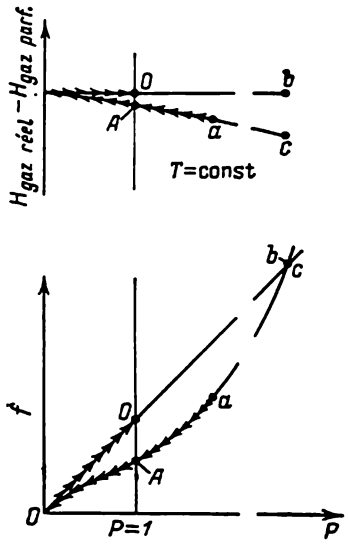


Fig. 28. Pour la détermination de l'état standard du gaz.

($P = 1$), l'état du gaz ne diffère pratiquement pas de l'état standard. Pour le gaz parfait $f = P$ indépendamment de la température et $f^\circ = 1$ à toutes les températures.

Le rapport de f à cet état à f° à une même température porte le nom d'*activité*; désignons-la par a. C'est pourquoi

$$G - G^\circ = RT \ln (f/f^\circ) = RT \ln a \qquad \text{(VI.35)}$$

Puisque $f^\circ = 1$, pour les gaz $a = f$.

L'existence de l'état standard permet de calculer la valeur de f à une pression quelconque à l'aide de l'équation

$$G - G^\circ = RT \ln f \qquad \text{(VI.36)}$$

Liquides purs et corps solides

Pour état standard de la *phase condensée* pure on prend l'état du corps pur se trouvant à la température donnée sous une pression de 1 atm. Si à $P = 1$ $f = 1$ à toutes les températures pour les gaz, pour les liquides (ou le corps cristallin) cette égalité n'est observée qu'à une seule température, car la phase condensée est en équilibre avec

sa vapeur saturante, dont la pression varie avec le changement de température. Pour cette raison, en général $a \neq f$ pour le liquide ou pour le corps cristallin. On choisit donc en qualité d'*état standard pour chaque température l'état réel du liquide* (*du corps cristallin*) *à une pression égale à 1 atm.*

Puisque les énergies molaires de Gibbs sont égales dans les phases coexistantes en équilibre, la fugacité de la phase condensée pure est, selon (VI.31), égale à la fugacité de sa vapeur saturante. Donc, si l'on a coexistence de plusieurs phases ayant une température égale, la tendance du corps à quitter chaque phase sera la même. Si l'équilibre n'existe pas, le corps passera de la phase où cette tendance se manifeste plus fortement à une autre phase. Nous sommes là en présence de l'analogie entre f caractérisant les transformations physiques (ou P qui les caractérise dans le cas idéal) et, par exemple, T caractérisant l'intensité et le sens de l'échange de chaleur.

Puisque f du liquide (du corps solide) est égal à f de sa vapeur saturante, on peut déterminer les propriétés du liquide (du corps solide) en les exprimant au moyen des propriétés de la vapeur saturante.

L'influence de P sur f de la phase condensée est déterminée d'après (VI.32); considérant $V = \text{const}$, on aura

$$\ln (f_2/f_1) = V (P_2 - P_1)/RT \qquad \text{(VI.37)}$$

ou conformément à (VI.35)

$$\ln a = V (P - 1)/RT \qquad \text{(VI.38)}$$

A l'aide de l'équation (VI.37), on peut également calculer la variation de f du liquide lors de la variation de pression extérieure à partir de la pression de la vapeur saturante au-dessus du liquide jusqu'à une certaine haute pression P_{ext}; dans ce cas dans (VI.37) T est la température d'ébullition, P la pression de la vapeur saturante, f_1 la fugacité du liquide égale à la fugacité de la vapeur en équilibre avec lui, f_2 la fugacité du liquide sous haute pression.

2. Fugacité en fonction de la température

La dérivation de l'équation $G^\star - G = RT \ln (f^\star/f)$ par rapport à T donne

$$[\partial (G^\star - G)/\partial T]_P = R \ln (f^\star/f) - RT (\partial \ln f/\partial T)_P$$

A partir de ces deux équations, on trouve

$$[\partial (G^\star - G)/\partial T]_P = (G^\star - G)/T - RT (\partial \ln f/\partial T)_P$$

Etant donné que $(\partial \Delta G/\partial T)_P = \Delta G/T - \Delta H/T$ (V.26), on aura

$$(\partial \ln f/\partial T)_P = (H^\circ - H)/RT^2 \qquad \text{(VI.39)}$$

où la grandeur $H^\circ - H$ est égale à la variation d'enthalpie lors de la détente isothermique à partir de la pression donnée jusqu'à la pression infinitésimale ($H \neq H^\circ$).

En admettant l'indépendance de $H^\circ - H$ par rapport à T (ceci n'est vrai que dans un intervalle de température relativement petit), on obtiendra l'équation

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{H^\circ - H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{VI.40}$$

3. Méthodes de calcul de la fugacité

Méthodes graphiques

1. Introduisons la grandeur

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V \tag{VI.41}$$

caractérisant le degré d'écart du gaz réel par rapport au gaz parfait. Alors conformément à (VI.32)

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \int_{P'}^{P} \alpha \, dP$$

Déplaçons mentalement l'isobare P' dans la zone des volumes infiniment grands V_∞, où $P' = P^\star = f^\star$, et en réduisant et négligeant l'indice « prime », on obtient

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_{P^\star}^{P} \alpha \, dP$$

Puisque l'on peut considérer $P^\star$ comme nul, cette équation prend la forme

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_{0}^{P} \alpha \, dP \tag{VI.42}$$

Pour déterminer f à partir des données expérimentales pour chaque valeur de V (pour la valeur correspondante de P), on calcule la grandeur α, ensuite on construit le graphique $\alpha = \varphi(P)$ (fig. 29). Sous $P = 0$ la valeur de α est déterminée par une extrapolation qui peut être faite avec une précision suffisante suivant la droite, car l'expérience montre que $\alpha \to \text{const}$ pour $P \to 0$ *. Après la cons-

* Ceci n'est pas en contradiction avec le fait que pour $P \to 0$ les propriétés du gaz sont décrites par l'équation (VI.7), puisqu'il s'ensuit de l'équation (VI.41) que pour $P \to 0$ $PV = RT$, même si $\alpha \neq 0$.

truction du graphique, on trouve par l'intégration graphique le deuxième terme du second membre de (VI.42).

La relation entre f et P est déterminée par l'aire hachurée à la figure 29. Donc, l'égalité $f = P$ a lieu non seulement sous $P = 0$, mais aussi à des pressions élevées quand l'aire correspondante est

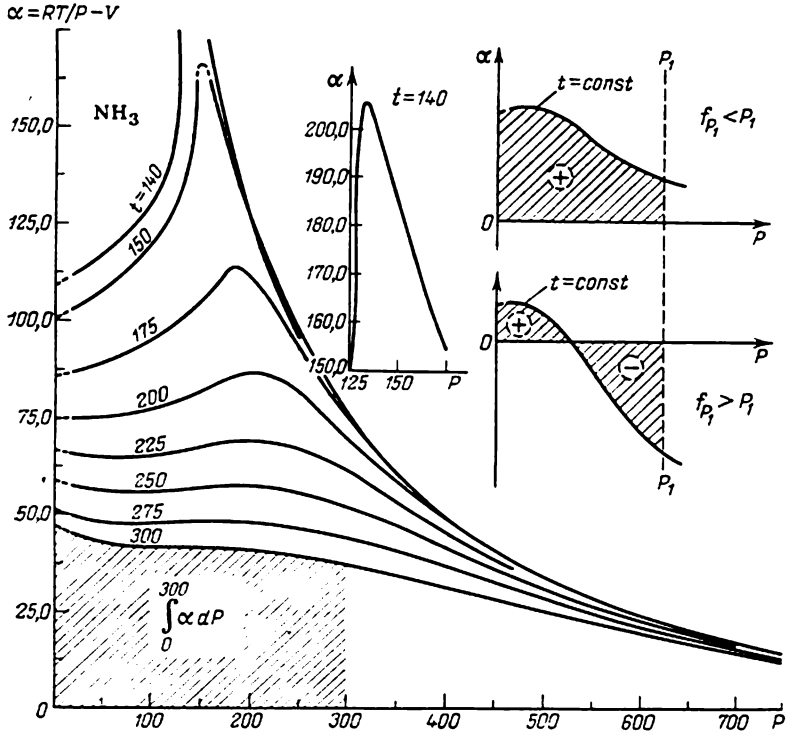


Fig. 29. $\alpha = RT/P - V$ en fonction de la pression.
Pour le calcul graphique de la fugacité.

nulle. Il est évident que ceci ne signifie pas qu'à la pression élevée le gaz devient parfait. En effet, si dans ces conditions le gaz était parfait, la variation de P selon l'isotherme ne pourrait compromettre l'égalité $f = P$; en même temps, une variation insignifiante de pression aussi bien dans un sens que dans un autre suffit pour que l'égalité ne soit plus vraie (voir fig. 28 et fig. 40, page 183). Cette circonstance pourrait être confirmée par l'analyse de la figure 31 (page 163).

2. Ecrivons (VI.42) sous la forme

$$RT \ln f = RT \ln P - A^{\star} \qquad \text{(VI.43)}$$

où $A^* = \int_{P^*}^{P} (V_{id} - V)\, dP$ est sur le diagramme $P - V$ égale à l'aire limitée par les isothermes des gaz réel et parfait et par l'isobare correspondant à la pression sous laquelle on calcule f (voir fig. 7, page 48). De (VI.42) il résulte que $f < P$ pour $A^* > 0$. Si $A^* < 0$, $f > P$; cela signifie le changement de places sur le diagramme $P - V$ des isothermes des gaz parfait et réel, car à partir du point d'intersection des isothermes (dans le sens des hautes pressions), la valeur de l'aire sera négative. Si enfin $A^* = 0$, $f = P$.

Le premier moyen de calcul de f est plus sûr que le second, car

1) l'aire calculée n'est limitée que par une seule courbe;

2) l'extrapolation de la courbe jusqu'à la valeur $P = 0$ est presque correcte;

3) pour la même valeur des divisions, l'aire est bien plus grande.

On pourrait se demander pourquoi il a fallu introduire un état standard. alors que les formules pour le calcul ont été trouvées à l'aide de raisonnements dans lesquels cet état ne figurait pas. Il n'est pas difficile de montrer que la grandeur f dans (VI.42) est calculée à partir de la grandeur f°. En effet, la notion d'« état standard » était liée à deux transformations hypothétiques (voir fig. 7 et 28), à savoir:

1) le gaz réel (point a) se dilate à partir de la pression P jusqu'à la pression infinitésimale P^*;

2) le gaz se comprime à partir de la pression infinitésimale jusqu'à $P = 1$ d'après l'isotherme du gaz parfait.

Ces transformations sont liées à la variation d'énergie de Gibbs

$$\int_{P}^{P^*} V\, dP + \int_{P^*}^{1} V_{id}\, dP = RT \ln \frac{P^*}{f} + RT \ln \frac{1}{P^*} = -RT \ln f$$

d'où

$$RT \ln f = \int_{P^*}^{P} V\, dP - \int_{P^*}^{1} V_{id}\, dP$$

comme

$$\int_{P^*}^{P} V\, dP = \int_{P^*}^{P} V_{id}\, dP - A^*$$

alors

$$RT \ln f = \int_{P^*}^{P} RT\, d \ln P - A^* - \int_{P^*}^{P} RT\, d \ln P =$$

$$= RT \ln P - A^* = RT \ln P - \int_{P^*}^{P} \alpha\, dP$$

Méthodes analytiques

Le calcul se fonde sur le calcul de l'intégrale (VI.33) pour le gaz réel à l'aide de telle ou telle équation d'état.

Ainsi, s'il est indispensable de trouver f sous une pression relativement petite, on pourra mettre en jeu l'équation (VI.19) qui est une équation du troisième degré en V. C'est pourquoi il est plus facile d'effectuer l'intégration en exprimant P en fonction de V. Après avoir pris l'intégrale définie sur $V\,dP$ et fait appel à la même méthode que pour la déduction de (VI.42), on aura *

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV} \qquad \text{(VI.44)}$$

Pour trouver f il faut connaître non seulement les constantes de l'équation (VI.19), mais aussi la valeur du volume du gaz réel. La substitution à ce dernier de la valeur de V tirée de (VI.7) n'est pas correcte; le remplacement par le volume de (VI.19) n'est pas irréprochable, mais on s'en sert souvent pour les calculs pratiques.

---

* En effet, (VI.19) entraîne

$$P = RT/(V-b) - a/V^2$$

d'où

$$dP = -RT\,dV/(V-b)^2 + 2a\,dV/V^3$$

Alors (VI.33) prend la forme:

$$RT \ln \frac{f}{f'} = \int_{P'}^{P} V\,dP = -RT \int_{V'}^{V} \frac{V\,dV}{(V-b)^2} + 2a \int_{V'}^{V} \frac{dV}{V^2} =$$

$$= -RT \left[\int_{V'}^{V} \frac{(V-b)\,dV}{(V-b)^2} + b \int_{V'}^{V} \frac{dV}{(V-b)^2} \right] + 2a \int_{V'}^{V} \frac{dV}{V^2} =$$

$$= -RT \left| \ln (V-b) - \frac{b}{V-b} \right|_{V'}^{V} - 2a \left| \frac{1}{V} \right|_{V'}^{V}$$

c'est-à-dire

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \left[-\ln (V-b) + \ln (V'-b) + \frac{b}{V-b} - \frac{b}{V'-b} \right] - \frac{2a}{V} + \frac{2a}{V'}$$

En réduisant les deux membres de l'équation par RT et en remplaçant V' par V_∞, c'est-à-dire en ayant recours à la méthode utilisée pour la déduction de (VI.42), on aura

$$\ln (f/f^*) = -\ln (V-b) + \ln V_\infty + b/(V-b) - 2a/RTV$$

Mais puisque $f^* = P^* = RT/V_\infty$, l'équation précédente prendra la forme:

$$\ln f - \ln f^* = -\ln (V-b) + \ln RT - \ln P^* + b/(V-b) - 2a/RTV$$

d'où, après la transformation, on obtient (VI.44).

Pour les pressions modérées, on se sert de l'équation

$$\ln f = \ln P + \frac{9T_{cr}}{128P_{cr}T}\left(1 - 6\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)P \qquad \text{(VI.45)}$$

où f est exprimée par (VI.20); pour les pressions plus élevées, on peut se servir de l'équation

$$\ln f = \ln RT - \ln V + \frac{1}{RTV}(2\beta + 3\gamma/2V + 4\delta/3V^2) \qquad \text{(VI.46)}$$

obtenue à partir de (VI.22).

La déduction de ces équations est analogue à celle de (VI.44).

La méthode de calcul approché de f est fondée sur la supposition que dans le domaine des petites pressions $\alpha \approx$ const (voir fig. 29). Alors (VI.42) change en

$$RT \ln f = RT \ln P - \alpha P \text{ ou } f/P = \exp(-\alpha P/RT)$$

pour les petites $x = \frac{\alpha P}{RT}$ aussi, quand lors du développement de e^{-x} en série *, on peut se borner seulement aux deux premiers termes

$$f/P = 1 - \alpha P/RT$$

ou conformément à (VI.7) et (VI.41)

$$f = \frac{P^2}{RT/V} = \frac{P^2}{P_{id}} \text{ ou } P = \sqrt{fP_{id}} \qquad \text{(VI.47)}$$

Autrement dit, la pression réelle est la moyenne géométrique de la fugacité et de la pression calculée pour le gaz parfait.

Outre sa simplicité, le calcul d'après l'équation approchée (VI.47) a l'avantage de ne pas nécessiter les données $P - V - T$ le long de toute l'isotherme jusqu'à la pression P donnée.

§ 4. LAMINAGE

L'expérience de la détente de gaz, décrite à la page 136, n'était pas suffisamment précise, car, la capacité calorifique du gaz étant petite devant la capacité calorifique des récipients et du calorimètre, une petite variation de température ne pouvait être décelée (les calculs ont montré que dans les conditions de cette expérience $\Delta t = -0{,}0045°$). C'est pourquoi on a procédé à de nouvelles expériences. On a fait passer le gaz par un tube de bois à travers un tampon de laine ayant une résistance suffisamment grande pour assurer une pression constante en amont et en aval du tampon (voir le schéma à la figure 30**). Le déplacement lent du gaz a aussi permis de négli-

* $e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \ldots$

** On considère que la pression est conventionnellement appliquée à des pistons fictifs, séparant une certaine quantité de gaz (par exemple, 1 mole).

ger la variation de son énergie cinétique. L'expérience était réalisée d'une manière adiabatique et s'accompagnait d'une perte de pression. Le travail de la transformation était égal à

$$A = P_1 (0 - V_1) + P_2 (V_2 - 0) = - P_1V_1 + P_2V_2$$

(Si le gaz était parfait, alors T = const et d'après (VI.5) $P_1 = P_2$, c'est-à-dire $A = 0$). Mais puisque $Q = 0$, $-\Delta U = A$, c'est-à-dire

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \text{ ou } H_1 = H_2 \qquad \text{(VI.48)}$$

La relation de la variation de température du gaz due au laminage, c'est-à-dire à la détente non équilibrée avec une brusque

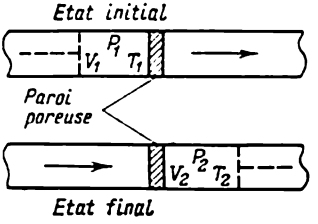


Fig. 30. Schéma de l'expérience de laminage du gaz.

augmentation de la résistance, à la variation de pression est dite *effet Joule-Thomson.*

Le *coefficient différentiel de l'effet Joule-Thomson* a pour expression

$$\mu \equiv (\partial T/\partial P)_H \qquad \text{(VI.49)}$$

En pratique, on définit généralement cet effet comme la variation de température correspondant à la baisse de la pression de 1 atm lors du laminage.

L'équation (VI.48) et l'indice «H» dans (VI.49) ne doivent pas être compris comme une condition d'isoenthalpie. Au cours du laminage l'enthalpie varie, car dans la section rétrécie (en pratique, dans la vanne à étranglement, à l'endroit de l'installation d'un registre sur la conduite d'eau, etc.) naissent des tourbillonnements qui provoquent l'augmentation de l'énergie cinétique du courant, ce qui aboutit alors à la diminution de l'enthalpie vu l'adiabaticité de la transformation. Ce n'est qu'après le passage de la résistance locale que l'enthalpie reprend la valeur initiale (si l'on néglige la différence de l'énergie cinétique en amont et en aval de l'obstacle). C'est pourquoi, bien qu'on trace les lignes H = const sur le diagramme $H - S$ pour déterminer les propriétés du corps après le laminage, ce n'est qu'une méthode graphique donnant la possibilité de trouver toutes les propriétés après le laminage d'après les valeurs des propriétés du corps avant le laminage (par exemple, selon P_1 et

T_1) et d'après une propriété quelconque après le laminage (par exemple, d'après la contre-pression P_2).

L'indétermination des valeurs de H entre les points *1* et *2* ne peut influencer les résultats du calcul, car ceux-ci dépendent des propriétés du système à l'état initial et à l'état final, et non de la voie suivie par la transformation.

Conformément à l'équation (I.8) exprimant la dépendance fonctionnelle $\varphi(H, P, T) = 0$, l'expression (VI.49) prendra la forme

$$\mu = \frac{-(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P}$$

ou bien conformément aux équations (III.10) et (IV.23)

$$\mu = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_P} \qquad \text{(VI.50)}$$

L'équation (VI.50) ne s'applique pas seulement aux gaz, car l'expérience de laminage peut aussi être réalisée avec un liquide.

En pratique, on a plus souvent à faire avec l'*effet Joule-Thomson intégral*, c'est-à-dire avec la variation de température

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \mu\, dP \qquad \text{(VI.51)}$$

correspondant à la baisse finie de la pression lors de la transformation adiabatique non équilibrée.

La variation de température lors du laminage peut être trouvée par l'intermédiaire des diagrammes thermodynamiques (surtout $H - S$) * et à l'aide de telle ou telle équation d'état (ou bien d'après les données expérimentales $P - V - T$). Ainsi, si, pour les pressions modérées, on se sert de (VI.19), on aura après simplifications

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{2a/RT - b}{C_P} \qquad \text{(VI.52)}$$

Le signe de μ (positif lors du refroidissement et négatif lors du chauffage dans la mesure où $P_2 < P_1$) dépend de la nature du gaz et des conditions du laminage, c'est-à-dire de P et, dans une plus grande mesure, de T.

Examinons d'une manière plus détaillée la question de la grandeur et du signe du coefficient différentiel de l'effet Joule-Thomson. Par la combinaison des équations (IV.23), (VI.50) et (II.10), on aura

$$\mu C_P = -(\partial U/\partial P)_T - [\partial(PV)/\partial P]_T$$

ou

$$\mu C_P = -(\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial P)_T - [\partial(PV)/\partial P]_T \qquad \text{(VI.53)}$$

* Voir, par exemple, le supplément de l'auteur *Sur le diagramme entropie-enthalpie* dans [A10].

La pression interne $(\partial U/\partial V)_T$ est une grandeur positive, la dérivée $(\partial V/\partial P)_T$ une grandeur négative. C'est pourquoi le premier terme du second membre de (VI.53) est négatif. Pour tous les gaz aux températures ordinaires et aux pressions modérées la grandeur $[\partial (PV)/\partial P]_T$ est négative (selon la condition $P_2 < P_1$); aux hautes

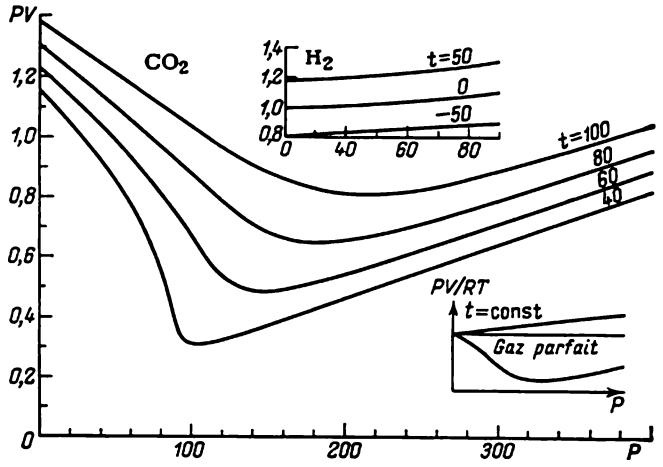


Fig. 31 Produit PV (rapporté à P dans les conditions normales) pour le bioxyde du carbone et l'hydrogène en fonction de la pression.

pressions elle est positive, car les isothermes $PV = \varphi(P)$ passent par le minimum (fig. 31). L'hydrogène et l'hélium (examinés plus bas) sont une exception.

Ainsi, pour tous les gaz aux températures ordinaires et aux pressions modérées $\mu > 0$, c'est-à-dire que le laminage est accompagné d'un refroidissement. Avec la hausse de la pression le deuxième terme du second membre de (VI.53) diminue et ensuite devient positif (fig. 31); en ce qui concerne le premier terme, on pourra le considérer comme indépendant de la pression, car $(\partial U/\partial V)_T$ augmente avec l'accroissement de la pression *, tandis que $(\partial V/\partial P)_T$ diminue. Tout ceci entraîne que μ diminue avec l'accroissement de la pression pour passer ensuite par zéro (*point d'inversion*). Quand le deuxième terme du second membre de l'équation (VI.53) deviendra plus grand en valeur absolue que le premier terme, μ prendra une valeur négative, c'est-à-dire que le gaz est chauffé. Plus la pression de départ est haute, plus le chauffage sera important.

* Cette conclusion résulte aussi de la relation approchée

$$(\partial U/\partial V)_T \approx a/V^2$$

découlant de (VI.19).

En cas de baisse de la température, les isothermes $PV = \varphi(P)$ sont déplacées vers le bas, leurs branches deviennent plus raides, le minimum étant déplacé dans le sens des basses pressions. Il s'ensuit premièrement qu'aux basses pressions la valeur numérique du deuxième terme du second membre de l'équation (VI.53) augmentera avec la baisse de la température, c'est-à-dire que l'effet de refroidissement augmentera; deuxièmement, les points d'inversion seront déplacés dans le sens des hautes pressions, c'est-à-dire que la température de l'inversion diminuera avec la hausse de la pression.

Aux hautes températures le laminage est accompagné du chauffage, car le minimum disparaît sur les isothermes $PV = \varphi(P)$, c'est-à-dire qu'à toute pression $P_2V_2 < P_1V_1$.

Puisque en pratique le laminage a généralement lieu à des pressions et des températures modérées, tous les gaz (excepté H_2 et He) sont refroidis, ce qui aboutit à la condensation lors de leur refroidissement multiple. Le laminage de l'hydrogène et de l'hélium, dont les isothermes $PV - P$ aux températures habituelles et élevées et à toute pression ont une allure ascendante continue (voir fig. 31), c'est-à-dire que $[\partial(PV)/\partial P]_T > 0$, est accompagné du chauffage ($\mu < 0$) (l'inflammation de l'hydrogène lorsqu'il s'écoule de tubes détériorés est liée à ce phénomène). A des températures suffisamment basses leurs isothermes $PV - P$ sont pareilles aux isothermes des autres gaz aux températures habituelles, c'est pourquoi avec la baisse de la température μ, ayant passé par zéro, devient positif, c'est-à-dire que H_2 et He se comportent de la même manière que les autres gaz aux températures ordinaires. Il s'ensuit que pour la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium, dont T_{inv} se trouve très bas, il est indispensable de réaliser un refroidissement important avant le laminage. En pratique, ce refroidissement est obtenu à l'aide de l'air liquide (pour l'hydrogène) et de l'hydrogène liquide (pour l'hélium).

La question concernant le caractère de la variation de température au cours du laminage peut être résolue à l'aide de l'analyse de l'équation d'état du gaz réel. Examinons cette question sur l'exemple de l'équation (VI.19). Pour plus de simplicité, on peut analyser deux cas limites:

1) le volume des molécules est infinitésimal, les forces de cohésion sont grandes;

2) le volume des molécules est grand, les forces de cohésion sont petites.

En faisant abstraction dans le premier cas (basses températures) de la constante b dans (VI.19), on obtiendra $P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) - a(1/V_2 - 1/V_1)$. La grandeur $P_2V_2 - P_1V_1$ est positive (bien que $T_2 < T_1$, mais $V_2 \gg V_1$), c'est-à-dire que le travail destiné à repousser le gaz se trouvant en aval de la résistance est supérieur au travail exercé pour faire passer le gaz à travers la résistance. Ceci conduit au refroidissement: la différence $P_2V_2 - P_1V_1$ est compensée par la diminution de l'énergie interne. En outre, l'énergie de cohésion (énergie potentielle due aux forces d'interaction) augmente, c'est-à-dire que l'énergie du mouvement thermique est dépensée aussi bien pour l'accomplissement du travail que pour l'augmentation de l'énergie de cohésion.

Dans le deuxième cas, on pourra négliger dans (VI.19) la grandeur a. Alors $P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) + b(P_2 - P_1)$; la grandeur $P_2V_2 - P_1V_1$ sera

négative ($T_2 > T_1$, toutefois $P_2 \gg P_1$). L'excédent de travail sera utilisé pour l'augmentation de l'énergie interne, ce qui provoque l'augmentation de l'énergie du mouvement thermique, c'est-à-dire le chauffage du gaz.

Il est facile de remarquer que si P_1V_1 est égal et même un peu supérieur à P_2V_2, un refroidissement dû à la diminution de l'énergie du mouvement thermique aura lieu lors du laminage, car dans ces cas il n'est pas exclu que l'augmentation de l'énergie interne soit inférieure à l'augmentation de l'énergie d'interaction.

Donc, les constantes a et b de l'équation (VI.19) traduisent l'action opposée [ceci résulte aussi directement de l'équation (VI.52)] : si a est grand et b petit, alors $\mu > 0$; au contraire, si b est grand et a petit, alors $\mu < 0$. Les cas réels se situent entre les deux cas examinés ; c'est pourquoi les deux effets sont assez souvent superposés, et leurs valeurs varient selon les divers gaz et les différentes pressions et températures, ce qui provoque justement le changement de signe de μ.

Le signe de μ dépend du signe du numérateur de l'équation (VI.50). Si $T\,(\partial V/\partial T)_P > V$, le gaz est refroidi ; la condition du chauffage est l'inégalité $T\,(\partial V/\partial T)_P < V$; enfin, quand $T\,(\partial V/\partial T)_P = V$, l'inversion a lieu *.

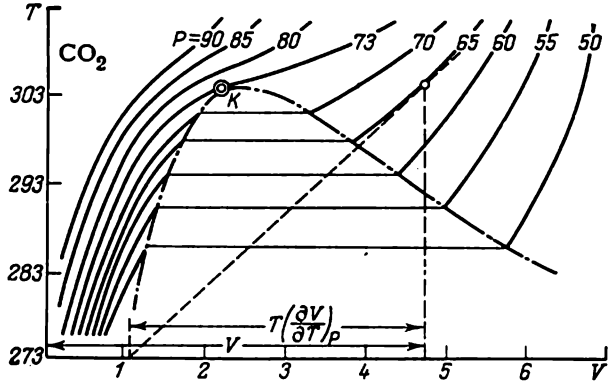


Fig. 32. Pour le procédé graphique de détermination de l'effet Joule-Thomson différentiel (K est le point critique).

La condition d'inversion peut aussi être obtenue à partir de l'équation (VI.52), qui, avec la condition $\mu = 0$, donne

$$T_{\text{inv}} \approx 2a/Rb \qquad \text{(VI.54)}$$

Des équations (VI.54) et (VI.52) il résulte que si $T > T_{\text{inv}}$, le chauffage ($T_2 > T_1$) a lieu ; au contraire à $T < T_{\text{inv}}$ c'est le refroidissement ($T_2 < T_1$) qui a lieu.

* Il est opportun de faire ici la remarque suivante : si pour le gaz parfait $\mu = 0$ [ceci découle ne serait-ce que de (VI.50)], l'inverse n'est pas vrai, car la condition $\mu = 0$ caractérise justement aux points d'inversion le gaz réel (ces points coïncident évidemment avec les points où $f = P$). En même temps, il est à noter que pour un gaz quelconque pour lequel les isobares sont rectilignes, $\mu = 0$; ceci résulte de (VI.50).

Puisque μ dépend de T et P (l'influence de cette dernière est importante surtout aux hautes pressions), les points d'inversion se déplaceront dans les coordonnées $P - V$, formant la *courbe d'inversion*. Pour la trouver conformément à (VI.50), on pourra se servir du diagramme $T - V$ (fig. 32). Les tangentes aux isobares coupent

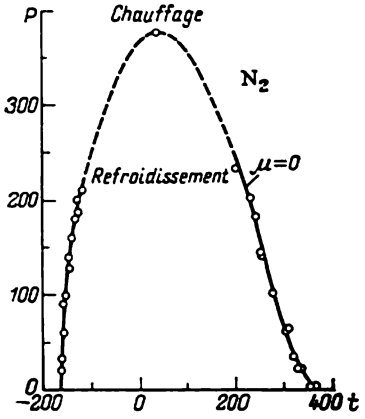


Fig. 33. Courbe d'inversion.

l'axe des abcisses aux points situés à la distance $T\,(\partial V/\partial T)_P - V$ de l'origine des coordonnées. Si ces points se trouvent à gauche de l'origine des coordonnées, le gaz est refroidi lors du laminage, et au contraire, il est chauffé si ces points se trouvent à droite de l'origine des coordonnées.

Comme on peut le voir sur la figure 32, chaque isobare possède un point dont la tangente passe par l'origine des coordonnées. On trouve ces points aussi bien sur la portion de l'isobare correspondant à la phase gazeuse que sur la portion correspondant à la phase liquide. Après avoir trouvé sur chaque isobare les couples de points qui satisfont à la condition $\mu = 0$, on pourra construire la courbe d'inversion (fig. 33).

Par l'analyse des figures 32 et 33, on pourra aussi tirer au clair le caractère de la variation de température lors du laminage. La figure 32 montre, par exemple, qu'à une même P, μ sera d'autant plus grand (et le refroidissement d'autant plus important) que T sera petite, c'est-à-dire que le déplacement de haut en bas le long de toute isobare signifie la diminution de V et l'augmentation de $T\,(\partial V/\partial T)_P$. De ce même dessin il découle qu'aux hautes températures $V > T\,(\partial V/\partial T)_P$; par conséquent, le chauffage aura alors lieu. Le chauffage a lieu aussi à des pressions particulièrement grandes (à une température quelconque). Donc, la région située en dehors de la courbe d'inversion correspond, sur la figure 33, au chauffage lors du laminage et, au contraire, la région se trouvant au-dessous de cette courbe correspond au refroidissement.

Le laminage peut être obtenu non seulement d'une manière adiabatique, mais aussi d'une manière isothermique *. Dans le cas d'effet frigorifique, il faudra alors communiquer au système une certaine chaleur (provenant par exemple d'un échangeur de chaleur qui se trouve en aval de l'étrangleur-vanne) égale à la variation d'enthalpie. En combinant les équations (III.10) et (VI.50), on aura

$$(\partial H/\partial P)_T = -\mu C_P$$

où $(\partial H/\partial P)_T$ est égal à la chaleur qu'il faut communiquer au système par unité de différence de pressions pour que la transformation ait lieu d'une manière isothermique.

Si la pression varie de P à P^*, l'effet thermique sera déterminé par la variation d'enthalpie lors du passage du gaz de l'état donné au vide, c'est-à-dire

$$H^c - H = \int_0^P \mu C_P \, dP$$

ou conformément à (VI.39)

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{RT^2} \int_0^P \mu C_P \, dP \qquad \text{(VI.55)}$$

A l'aide de cette équation il est facile de calculer f en fonction de T.

§ 5. CALCUL DES PROPRIÉTÉS DES GAZ D'APRÈS LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Pour calculer les propriétés des gaz, on pourra se servir de l'équation d'état. Ainsi, pour le calcul de l'enthalpie et de la capacité calorifique du gaz sous pression, on utilise les équations

$$H_P - H_P^\circ = \frac{9}{128} \cdot \frac{RT_{cr}}{P_{cr}} \left(1 - 18 \frac{T_{cr}^2}{T^2}\right) P \qquad \text{(VI.56)}$$

et

$$C_P - C_P^\circ = \frac{81}{32} \cdot \frac{RT_{cr}^3}{P_{cr} T^3} P \qquad \text{(VI.57)}$$

tirées de (VI.20) en vertu des relations thermodynamiques générales (IV.23) et (IV.24). Toutefois, les équations (VI.56) et (VI.57) ne sont exactes qu'aux pressions relativement basses.

Outre la fiabilité insuffisante des résultats et le temps considérable pris par les calculs, l'on se heurte à d'autres difficultés insurmontables. Ainsi, l'équation (VI.21) relativement exacte n'est pas intégrable pour la transformation adiabatique.

C'est pourquoi pour trouver les propriétés des corps et composer les tableaux et les diagrammes thermodynamiques il sera indiqué

* La transformation sera conventionnellement isothermique, car ce n'est qu'à l'état initial et à l'état final que le corps laminé aura une même température.

d'employer un autre moyen, à savoir l'étude expérimentale de certaines propriétés et le calcul moyennant les équations correspondantes des autres propriétés. Il est en outre souhaitable de se servir d'un minimum de données expérimentales.

L'existence de quelques variantes de calcul permet de contrôler les résultats et de vérifier la fiabilité de diverses données expérimentales.

1. Calcul d'après les dépendances $P-V-T$ et $C_P=\varphi(T)$

Les données expérimentales obtenues en résultat de l'étude de la compressibilité des gaz dans un large intervalle de température et de pression sont généralement réunies dans les tableaux des coefficients de compressibilité

$$z = PV/RT \tag{VI.58}$$

et

$$z' = PV/(PV)_0 \tag{VI.59}$$

où $(PV)_0$ est égal au produit de la pression par le volume à $P = 1$ et $t = 0$.

Comme il découle de ces équations, $z/z' = 273{,}2/T$ (si l'on admet que $z = 1$ pour $P = 1$ et $T = 273{,}2$, ce qui généralement n'aboutit pas à une erreur dépassant 1 %).

Les équations (VI.58) et (VI.59) peuvent être considérées comme les équations d'état du gaz réel. Pour le gaz parfait $z = 1$; c'est pourquoi l'équation (VI.7) est pour ainsi dire une forme particulière de l'équation (VI.58). Toutefois, la condition $z = 1$ elle aussi n'est pas un critère suffisant de l'idéalité du gaz (voir aussi les fig. 31 et 39). Outre la simplicité des équations (VI.58) et (VI.59), les coefficients de compressibilité sont d'utilisation facile parce qu'ils sont adimensionnels, leurs valeurs numériques étant donc les mêmes dans tous les systèmes d'unités. A l'aide de ces grandeurs on calcule pour le corps donné, par exemple, le volume du gaz extrait d'un réservoir où il se trouve sous pression, on détermine le débit de gaz, on évalue les réserves du gaz naturel, le débit des puits à pétrole, etc. La mise en jeu des coefficients de compressibilité est particulièrement rationnelle pour les calculs en masses quand les diagrammes $z = \varphi(P, T)$ sont aussi utiles.

Pour les mélanges gazeux de même que pour les gaz purs, le calcul des données $P - V - T - N$ peut se faire d'après les coefficients de compressibilité du mélange

$$z_{\text{moy}} = PV/RT\ \Sigma n_i \tag{VI.60}$$

où V est le volume total du mélange, n_i le nombre de moles du i-ème composant.

La dépendance de z_{moy} par rapport à la température, à la pression et à la concentration, à l'aide de laquelle il est possible de trouver les propriétés du mélange gazeux, n'est connue que pour un petit nombre de mélanges binaires et pour quelques mélanges ternaires. C'est pourquoi, si les données expérimentales font défaut, on se sert de l'équation approchée

$$z_{moy} = \Sigma n_i z_i / \Sigma n_i = \Sigma N_i z_i \qquad \text{(VI.61)}$$

qui se base sur la supposition d'additivité des volumes. En effet, si tous les volumes sont rapportés à une même température et à une pression totale, la combinaison des équations (VI.60) et (VI.61) donne (VI.12), où V_i est calculé selon (VI.16).

Pour le calcul de l'enthalpie, de la capacité calorifique et des autres propriétés, il convient de disposer des valeurs de $(\partial V/\partial T)_P$ et des autres dérivées partielles. Leur détermination précise au moyen d'une dérivation directe est pratiquement irréalisable étant donné que la courbure des lignes correspondantes est insignifiante [ce qu'il faut surtout prendre en considération lorsqu'on détermine la capacité calorifique, car pour le calcul de C_P les dérivées $(\partial V/\partial T)_P$ doivent, conformément à l'équation (IV.24), être encore une fois différentiées par rapport à T et les erreurs, commises lors de la première dérivation, peuvent devenir considérables après la deuxième dérivation] *.

* Il est commode de réaliser la dérivation graphique à l'aide du « tangentimètre » qui est une équerre métallique à surface réfléchissante (voir fig. 34).

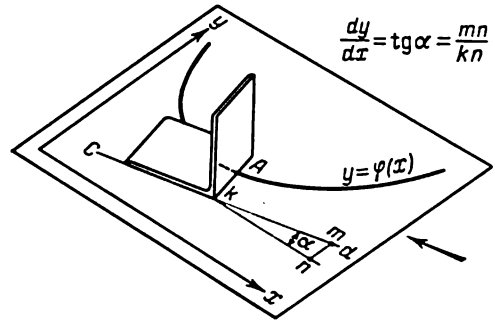


Fig. 34. Dérivation graphique à l'aide d'un tangentimètre:
ckd — ligne parallèle à la tangente à la courbe au point A; *kn* — ligne parallèle à l'axe x (voir suivant la flèche).

La position de l'équerre doit être telle que l'image reflétée de la portion de la courbe la plus proche du point donné soit son prolongement régulier.

Pour la construction des diagrammes, il faut choisir une valeur de la division de l'échelle telle que les erreurs du lissage graphique (ce procédé est nécessaire après chaque calcul intermédiaire), de la dérivation graphique et de l'intégration soient inférieures aux erreurs de l'expérience. Il n'est pas rationnel de construire le diagramme à une échelle avec une très petite valeur de la division, car sa construction et son traitement sont liés à des dépenses improductives du temps et les résultats définitifs sont limités par la précision de l'expérience.

Les dérivées partielles de P, V, T peuvent être déterminées indirectement. E. Deming et L. Schupp ont proposé de se servir des grandeurs [voir (VI.41)]

$$\alpha = V(RT/PV - 1) = V(1/z - 1)$$

et

$$\Delta = V(PV/RT - 1) = V(z - 1) = -\alpha z \qquad \text{(VI.62)}$$

car les courbes $\alpha = \varphi(T)$ et $\Delta = \varphi(T)$ se distinguent par leur courbure considérable.

Les valeurs $(\partial V/\partial T)_P$ pour le gaz donné peuvent être calculées [voir (VI.41) et (VI.62)] par les équations

$$(\partial\alpha/\partial T)_P = (R/P) - (\partial V/\partial T)_P$$

et

$$\left(\frac{\partial\Delta}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{2PV}{RT} - \frac{PV^2}{RT^2} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

qui sont généralement de la forme suivante:

$$\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{PV} + \frac{1}{TV}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T^{-1}}\right)_P = \frac{1}{z} + \frac{1}{TV}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T^{-1}}\right)_P$$

et

$$\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{PV/RT - (\partial\Delta/\partial T^{-1})_P/TV}{2PV/RT - 1} = \frac{z - (\partial\Delta/\partial T^{-1})_P/TV}{2z - 1}$$

En se basant sur les valeurs de z (ou z'), on calcule les valeurs de α et Δ. Les données obtenues sont graphiquement lissées sur le vu de P (ou ρ), après quoi à l'aide des équations ci-dessus on calcule $(T/V)(\partial V/\partial T)_P$. Ensuite les valeurs de ces grandeurs obtenues par les deux procédés sont portées sur le diagramme et lissées successivement sur le vu de P et T.

La grandeur $(\partial V/\partial P)_T$ peut être trouvée d'après l'équation

$$-\frac{P}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{-PV/RT - (P/V)(\partial\Delta/\partial P)_T}{2PV/RT - 1} = \frac{1}{z} + \frac{P}{V}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T$$

qui est obtenue par un procédé analogue à celui de la déduction de deux équations précédentes.

La validité de la méthode de calcul exposée dépend de la précision des données $P - V - T$. A. Rosen a démontré que le calcul donne des résultats sûrs uniquement dans le cas où, dans l'intervalle examiné des conditions (V_1, $T_1 - V_2$, T_2), l'écart δ des volumes lissés par rapport à la dépendance linéaire est grand devant l'erreur de l'expérience δ_{exp}.

Cette condition est surtout essentielle pour le calcul de C_P, car conformément à (IV.24), il faut effectuer une intégration double qui ne donne un résultat différant de zéro que dans le cas de courbure des isobares $V = \varphi(T)$. La quantité δ_{max} peut être considérée comme la mesure de l'écart des isobares par rapport à la linéarité. Alors la condition

$$\delta_{exp}/\delta_{max} \ll 1$$

sera le critère de validité des données $P - V - T$ pour le calcul de C_P.

Ce n'est qu'au cas où les erreurs de l'expérience constituent quelques pour cent par rapport au résultat corrigé (10 à 15 % au maximum) que l'on pourra considérer les résultats de calcul de C_P comme sûrs.

Par exemple, pour l'hydrogène, ceci n'est pas justifié. C'est pourquoi les valeurs de $(C_P)_{H_2}$ calculées par Deming et Schupp sont plus que problématiques. La dépendance anomale $C_P - C_V$ pour CO par rapport à la pression, qu'ils ont

également établie, n'est pas non plus exacte aux températures basses (à deux maximums).

Pour le calcul de l'enthalpie, on impose des exigences moins rigoureuses; la quantité $\delta' = V - V_1 (T/T_1)$, $\delta' > \delta$, joue le rôle de δ.

La détermination de l'entropie exige la plus petite précision; ce n'est plus l'écart par rapport à la linéarité, mais l'écart par rapport à la proportionnalité qui revêt une grande importance.

La valeur pratique des fonctions Δ et α, lorsque la condition ci-dessus est observée, est encore restreinte par une condition: il faut que les termes en les dérivées $(\partial\Delta/\partial T^{-1})_P$ et $(\partial\alpha/\partial T^{-1})_P$ constituent uniquement une partie du deuxième membre des équations de calcul; dans ce cas seulement les erreurs commises lors de la recherche de ces dérivées n'entreront pas totalement dans $(\partial V/\partial T)_P$. Toutefois, pour un certain nombre de gaz (par exemple, pour NH_3 et CH_4) les termes mentionnés dépassent en valeur absolue tout le deuxième membre de ces équations. Dans ces cas, il est rationnel de procéder à la dérivation directe de δ (ou de V) par rapport à T.

A. Rosen a élaboré (1945) la méthode de calcul des propriétés des gaz, qui a pour base les *coefficients d'écart* μ_V, μ_P et μ_T qui se présentent respectivement sous la forme de rapports des dérivées $(\partial P/\partial T)_V$, $(\partial V/\partial T)_P$ et $(\partial V/\partial P)_T$ pour les gaz réels aux mêmes dérivées pour le gaz parfait, c'est-à-dire aux R/V, R/P et $-RT/P^2$ respectivement. La méthode de Rosen permet pour le gaz réel de conserver, au moins formellement, une série de relations simples de la thermodynamique des gaz parfaits, par exemple l'équation de l'adiabatique.

Se distinguant par la simplicité du calcul et la précision des résultats, ainsi que par le caractère évident du point de vue qualitatif (les écarts aux lois des gaz parfaits figurant sous une forme évidente), la méthode de Rosen présente un intérêt considérable dans la thermodynamique des hautes pressions, surtout pour les calculs des compresseurs multiétagés.

Puisque la dépendance $P - V - T$ n'est pas caractéristique (voir ch. V, § 2), le calcul exige des données supplémentaires. Profitons de la dépendance $C_{P=1} = \varphi(T)$, qui est en général connue.

Alors d'après les valeurs calculées $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$ en vertu de l'équation (IV.24)

$$C_P = C_{P=1} - T \int_1^P (\partial^2 V/\partial T^2)_P \, dP \qquad \text{(VI.63)}$$

on pourra calculer C_P aux hautes pressions.

Les valeurs de C_V peuvent être recherchées à l'aide des équations

$$\left.\begin{aligned} C_P &= C_V + T(\partial P/\partial T)_V (\partial V/\partial T)_P \\ \text{ou} \quad C_P &= C_V - \frac{T(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI.64)}$$

La première de ces équations est obtenue par la différentiation de l'équation (IV.16) par rapport à V à T = const et ensuite par la combinaison avec l'équation (IV.18); la seconde, à partir de la première en vertu de (I.8) conformément à la dépendance $\varphi(P, V, T) = 0$.

Le coefficient différentiel de l'effet Joule-Thomson est calculé d'après l'équation (VI.50) qui pourra prendre, conformément à

(VI.41), la forme suivante:

$$\mu = \frac{\alpha - T\,(\partial\alpha/\partial T)_P}{C_P}$$

La précision des valeurs de μ est inférieure à celle des valeurs de $(\partial V/\partial T)_P$ et V, car le numérateur de (VI.50) est la différence de deux grandeurs.

La fugacité est calculée d'après (VI.42) ou bien d'après l'équation

$$\ln\frac{f}{P} = \ln\gamma = -\int_0^P (1-z)\frac{dP}{P} \qquad \text{(VI.65)}$$

déduite par l'intégration de l'équation qui, à son tour, est obtenue par la combinaison des équations (VI.33) et (VI.58).

L'énergie de Gibbs, rapportée à l'état standard, est calculée d'après l'équation (VI.36).

L'énergie de Helmholtz F, rapportée à l'état standard, est calculée d'après l'équation

$$F_{P,T} - F^\circ_T = (G_{P,T} - PV) - (G^\circ_{P,T} - RT) \qquad \text{(VI.66)}$$

conformément aux équations (V.19) et (VI.7).

Conformément aux équations (IV.21), (IV.19) et (VI.42), l'entropie est définie d'après l'équation

$$S_{P,T} - S^\star_{T_0} = \int_{T_0}^T C^\circ_P d\ln T - \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP =$$

$$= \int_{T_0}^T C^\circ_P d\ln T + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP \qquad \text{(VI.67)}$$

Selon les équations (III.10), (IV.23) et (VI.58), l'enthalpie est égale à

$$H_{P,T} - H^\circ_{T_0} = \int_{T_0}^T C^\circ_P\, dT + \int_0^P V\left[1 - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP =$$

$$= \int_{T_0}^T C^\circ_P\, dT - \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \frac{RT^2}{P}\, dP \qquad \text{(VI.68)}$$

Et enfin, conformément à (II.10) et (VI.7)

$$U_{P,T} - U^\circ_{T_0} = (H_{P,T} - PV) - (H^\circ_{T_0} - RT_0) \qquad \text{(VI.69)}$$

Comme limite inférieure, on peut prendre dans ces équations une température quelconque. Dans la plupart des cas, le calcul se fait

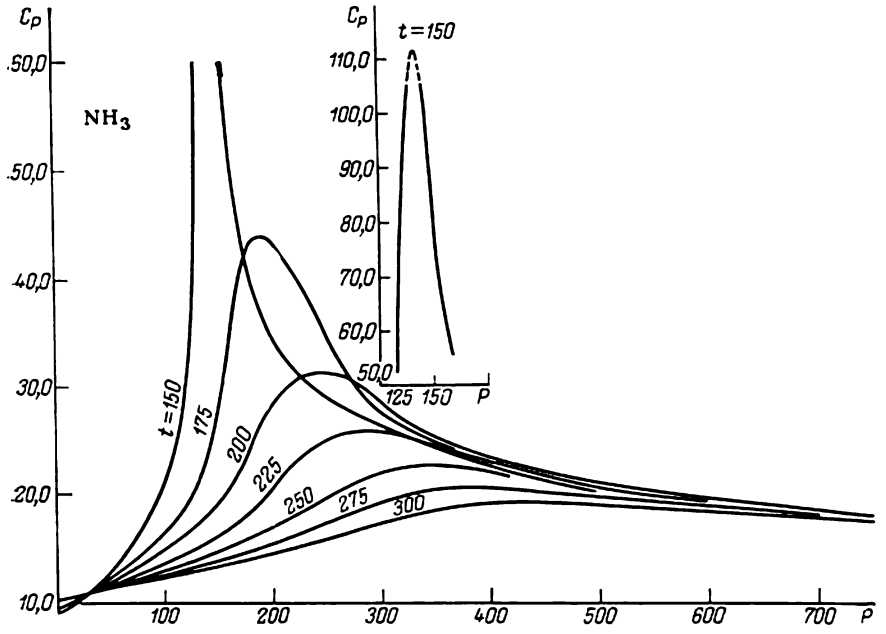


Fig. 35. Capacité calorifique de l'ammoniac en fonction de la température et de la pression.

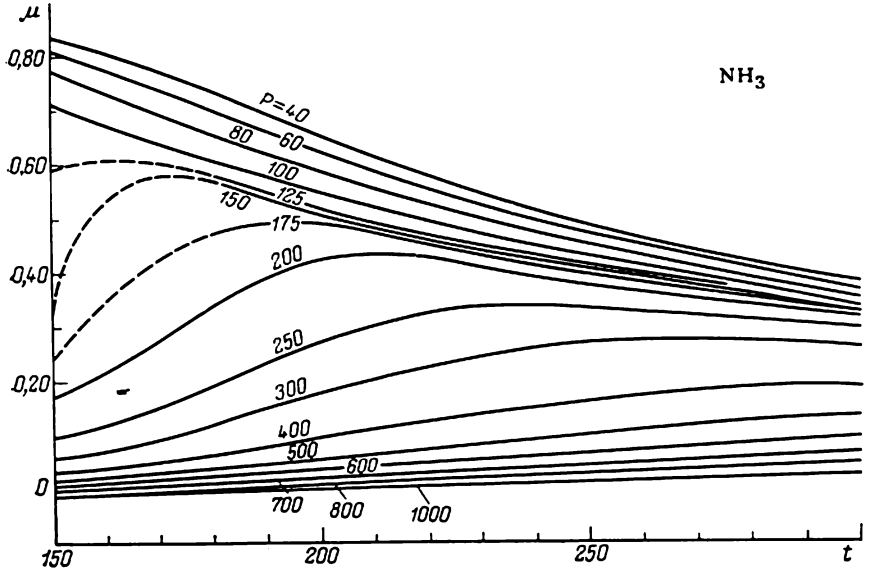


Fig. 36. Effet Joule-Thomson différentiel pour l'ammoniac en fonction de la température et de la pression.

relativement à $T_0 = 273{,}2$ K, les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie étant en général représentées graphiquement, sous la forme de diagrammes $H - S$ et $T - S$. Ces diagrammes sont largement utilisés pour les calculs technologiques, car un grand nombre de calculs peut être réduit à la simple lecture du diagramme.

A titre d'illustration du matériel exposé, on a représenté sur les figures 29, 35 à 38 quelques résultats obtenus par Y. Kazarnovski et M. Karapétiantz au cours du traitement des données expérimentales concernant la compressibilité de l'ammoniac dans l'intervalle de $t = 150$ à 300 jusqu'à $P = 1000$. En examinant ces figures, on peut tirer quelques conclusions. Comme on l'a déjà souligné, il résulte de la figure 29 (page 157) que pour $P \to 0$ α tend non pas vers le zéro,

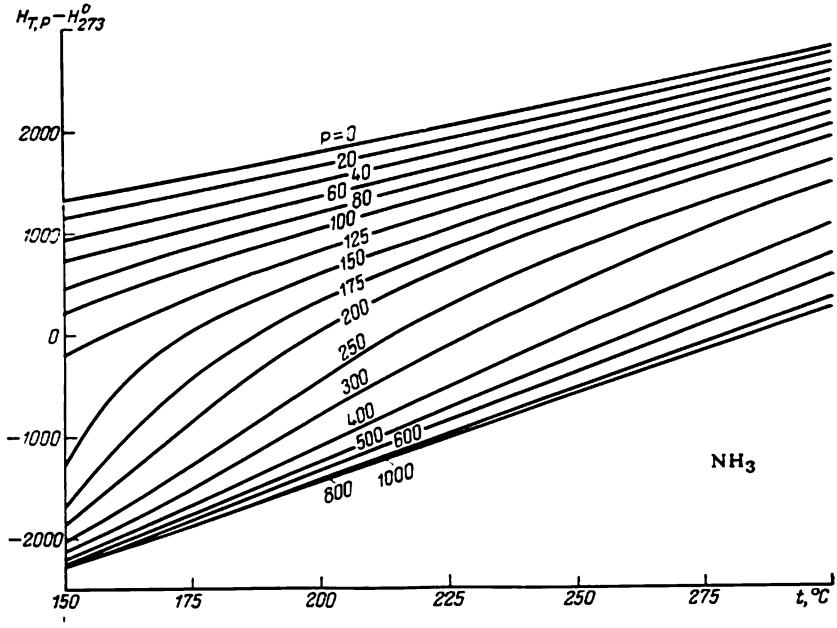


Fig. 37. Diagramme enthalpie — température pour l'ammoniac.

mais vers une certaine constante. La figure 35 montre que l'augmentation de C_P avec t n'est pas obligatoire ; C_P change d'une manière assez considérable avec la variation de P et t dans la région proche de la région critique (pour NH_3 $t_{cr} = 132{,}3$ °C et $P_{cr} = 111{,}3$) et ne dépend presque pas de P et t aux très hautes pressions ; il résulte encore de cette même figure que la condition $(\partial C_P/\partial P)_T = 0$ est un critère nécessaire, mais n'est pas suffisant du gaz parfait. La figure 36 montre que μ diminue avec l'accroissement de P et t. Les figures 37 et 38 illustrent que H et S augmentent avec l'accroissement de t et diminuent avec l'accroissement de P.

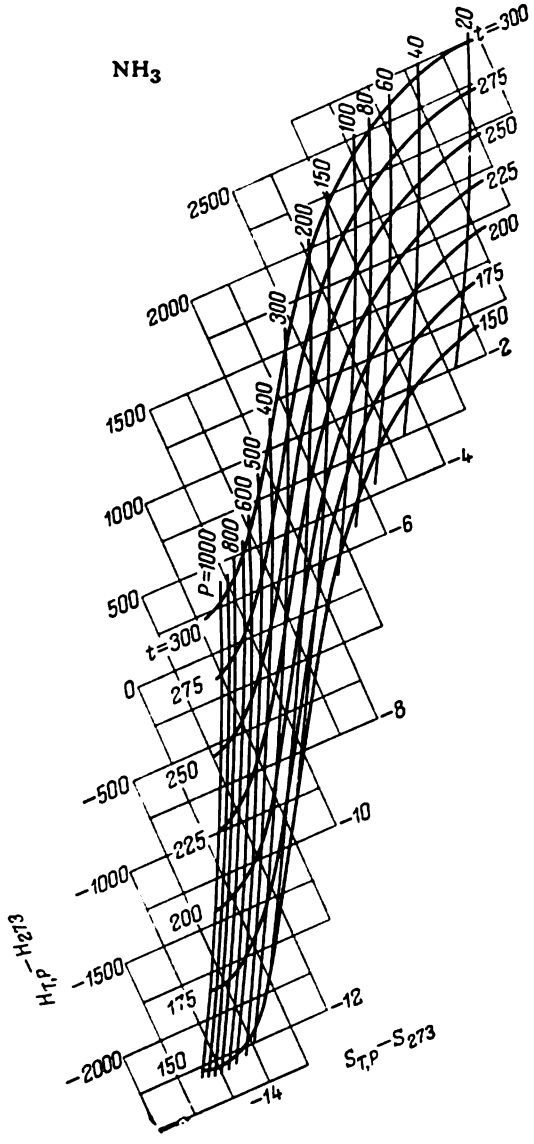


Fig. 38. Diagramme enthalpie — entropie pour l'ammoniac.

2. Calcul d'après la relation $C_P = \varphi(P, T)$ ou $H = \varphi(P, T)$ et $V_{T'} = \varphi(P)$

Si l'on a la dépendance de C_P par rapport à P et T, on peut apprécier la compressibilité des gaz en intégrant à deux reprises l'équation (IV.24). L'intégration est réalisée graphiquement ou analytiquement sur la base de l'équation

$$V = \varphi(P) + T\varphi'(P) - \iint^{T,\,P=\text{const}} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T dT\,dT$$

où $\varphi(P)$ et $\varphi'(P)$ sont des fonctions arbitraires de la pression; leurs valeurs peuvent être trouver à l'aide des conditions aux limites : a) pour $P \to 0$, la valeur de PV, à T quelconque, tend vers RT; b) pour $P \to 0$, la valeur de $[\partial(PV)/\partial T]_P$, à T quelconque, tend vers R.

Si comme base du calcul on a pris les valeurs de l'enthalpie du gaz comprimé, on aura alors conformément à (IV.23)

$$-d\left(\frac{V}{T}\right) = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dT$$

d'où à P = const

$$\frac{V}{T} = -\int_{T'}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dT + \frac{V'}{T'} \qquad \text{(VI.70)}$$

où V' est le volume molaire à la température T' donnée et à la pression P pour laquelle on réalise l'intégration.

Le calcul d'après la capacité calorifique étant lié au passage des dérivées secondes à l'intégrale, on peut obtenir des valeurs exactes de V, disposant des valeurs de C_P de précision modérée. (Ce procédé est plus simple que le précédent.) Il est en outre à souligner que dans les régions critique et surcritique, où C_P varie de façon très brusque (voir fig. 35), la mesure directe du volume est plus sûre.

3. Calcul d'après μ et C_P

Ayant écrit l'équation (VI.50) sous la forme

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)_P = \frac{\mu C_P}{T^2}$$

on aura après l'intégration

$$\frac{V}{T} = \int_{T'}^{T} \frac{\mu C_P}{T^2} dT + \frac{V'}{T'} \qquad \text{(VI.71)}$$

La correspondance des valeurs μ et C_P peut être vérifiée d'après l'équation

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 H}{\partial P\,\partial T} = -\left[\frac{\partial(\mu C_P)}{\partial T}\right]_P = -\mu\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P - C_P\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P \tag{VI.72}$$

qui est obtenue par la combinaison des équations (III.10), (IV.23) et (VI.50).

Le résultat de cette variante de calcul de l'enthalpie peut être contrôlé d'après l'équation

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{RT^2}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] = -\frac{P}{RT^2}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{VI.73}$$

obtenue à l'aide des équations (IV.23) et (VI.58).

4. Influence de la pression sur l'effet thermique de la réaction

Cette question se rapporte au chapitre consacré aux systèmes à plusieurs constituants, mais étant donné ce qui précède, il est plus utile de l'examiner ici.

L'équation (IV.23) entraîne

$$H_{P,T} - H_{P=1,T} = \int_1^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP$$

d'où

$$\Delta H_{P,T} = \Delta H_{P=1,T} + \int_1^P \Delta V\,dP - T\int_1^P \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P dP \tag{VI.74}$$

La variation de ΔH_T avec P est calculée, conformément à l'équation (VI.74), à partir des données sur la compressibilité. Ainsi, pour la réaction

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3$$

$$\Delta V = V_{NH_3} - (^1/_2V_{N_2} + {}^3/_2V_{H_2})$$

et

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_{NH_3} - \left\{\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_{N_2} + \frac{3}{2}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_{H_2}\right\}$$

Les valeurs des volumes et des dérivées peuvent être évaluées par le procédé ci-dessus. La valeur de $\Delta H_{P=1,T}$ est calculée d'après (III.25). Les intégrales de l'équation (VI.74) sont déterminées graphiquement.

L'influence de P sur ΔH_T est considérable dans les cas où les deux intégrales de l'équation (VI.74) sont de signe contraire.

Le calcul montre qu'avec l'accroissement de T on observe une diminution de l'influence de P. C'est tout à fait naturel, car avec l'accroissement de T la différence dans la compressibilité des gaz est moins manifeste. Toutefois, même aux hautes températures, on peut observer l'accroissement de l'effet thermique de la synthèse de l'ammoniac environ de 20 % par rapport à ΔH à la pression normale.

Dans les conditions de l'industrie, le système fini contient près de 20 % de NH_3. C'est pourquoi il convient de corriger les résultats du calcul de ΔH_T de formation du mélange azote + hydrogène + ammoniac de composition $0{,}2N_2 + 0{,}6H_2 + 0{,}2NH_3$ à partir du mélange azote + hydrogène (1 : 3) et de l'ammoniac. Ce calcul peut aussi se faire à l'aide de l'équation (VI.74), considérant l'effet thermique du mélange des gaz à la pression atmosphérique $\Delta H_{P=1,\ T} = 0$. Le calcul montre que le processus de mélange de N_2, H_2 et NH_3 est endothermique et que l'action de la pression est à un grand point compensée (selon Y. Kazarnovski et M. Karapétiantz, la différence maximale dans ΔH est approximativement égale à 5 ou 10 % au lieu de 20 %). Néanmoins, il n'en découle pas du tout que l'on peut négliger la variation de ΔH_T en fonction de P dans tous les cas et à des pressions aussi hautes que l'on veut.

§ 6. MÉTHODE GÉNÉRALISÉE DU CALCUL DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES GAZ ET DES LIQUIDES SOUS PRESSION

1. Gaz

Dans bien des cas, les moyens susmentionnés permettant de calculer les propriétés des gaz réels sont inapplicables, car les données indispensables font défaut. On peut alors mettre en jeu la méthode généralisée de calcul en s'appuyant sur la *loi des états correspondants* selon laquelle pour tous les corps il existe une même fonction générale

$$\varphi\,(P/P_{cr},\ V/V_{cr},\ T/T_{cr}) = 0$$

En d'autres termes, si l'on exprime les propriétés des gaz (des liquides) non pas au moyen de P, V, T, mais à l'aide d'unités sans dimensions, les *paramètres réduits* $\pi = P/P_{cr}$, $\delta = V/V_{cr}$ et $\tau = T/T_{cr}$, on pourra obtenir l'équation d'état réduit $\varphi\,(\pi, \delta, \tau) = 0$, qui ne comprend aucune grandeur caractérisant le corps donné. Une telle équation peut être obtenue à partir de toute équation d'état à trois constantes, par exemple de (VI.19) ou (VI.20) *.

La loi des états correspondants a un grand nombre de conséquences importantes**. Par exemple, si deux gaz quelconques ont les mêmes valeurs de π et τ, ils doivent occuper un volume réduit δ approximativement égal.

Les équations à trois constantes ne peuvent être suffisamment exactes, c'est pourquoi la loi des états correspondants, ainsi que les conclusions qui en découlent, sont approximatives. Les erreurs du calcul des différentes propriétés ne dépassent pas, dans la plupart des cas, 3 à 5 %, et pour les corps semblables, par exemple pour les

---

* Il est à souligner que l'idée de Van der Waals concernant les états correspondants eut pour précurseur D. Mendéléev (1870), qui notait l'utilité de la comparaison des volumes non pas aux températures d'ébullition, mais aux températures où la cohésion des liquides est proche de zéro.

** Voir par exemple Khvolson O. D., *Cours de physique* en cinq volumes. Volume III. Berlin, 1933. Ch. 13, § 7.

homologues ou bien pour les corps dont les températures d'ébullition sont voisines, elles sont bien inférieures.

Nous voyons donc qu'il est utile de libérer la loi examinée de l'équation d'état à trois constantes quantitativement inexacte, surtout de l'équation (VI.19), sur la base de laquelle se sont historiquement formées la doctrine des états correspondants et son interprétation en tant que principe de similitude thermodynamique (grandeurs adimensionnelles comme critères de similitude). Il semble qu'il est également fécond de compléter ce principe par la doctrine de structure de la matière [A34].

La loi des états correspondants donne la possibilité de calculer différentes propriétés des gaz dans un large intervalle de températures et de pressions à l'aide des valeurs de π et τ, en recourant le cas échéant aux propriétés du gaz sous $P = 1$. Il est souvent utile d'exécuter le calcul à l'aide de diagrammes établis à partir des équations qui relient la propriété donnée du gaz aux paramètres réduits.

Dépendance P—V—T

Si l'on considère que tous les gaz aux états correspondants ont des coefficients de compressibilité à peu près identiques, on pourra pour les calculs utiliser le diagramme $z = \varphi(\pi, \tau)$, où φ est la fonction universelle des paramètres réduits (fig. 39, [C26]). Pour He, H_2 et Ne, la substitution à P_{cr} et à T_{cr} de $P_{cr} + 8$ et $T_{cr} + 8$ respectivement donne une meilleure coïncidence avec l'expérience. Un tel diagramme est plus exact que le diagramme $\pi = \varphi(\tau)$, où sont portées les lignes $\delta = \text{const}$. Ce dernier est commode pour l'interpolation (vu que les isochores réduites sont pratiquement rectilignes), mais il est inexact vu l'incertitude des valeurs de V_{cr} (voir page 217).

Du diagramme $z = \varphi(\pi, \tau)$ il résulte qu'à peu près pour $\tau > 3$, le volume de tout gaz à une pression quelconque est supérieur à V_{id}. Par conséquent, il n'est pas toujours exact d'affirmer que le chauffage du gaz le rapproche de l'état parfait. Pour tous les gaz pour $\pi > 9$ et à toutes les températures $z > 1$ et à mesure que la température augmente $z \to 1$, mais pour $z = 1$ ($\gamma = 1$) le gaz n'est pas parfait, car une petite variation de P (ou de T) suffit pour que cette égalité ne soit plus vraie.

Cette méthode peut être appliquée au calcul approché de la compressibilité du mélange : ce dernier est considéré comme un gaz pur ayant un poids moléculaire moyen et caractérisé par une pression et une température pseudocritiques qui sont exprimées par les équations *

$$T'_{cr} = N_1(T_{cr})_1 + N_2(T_{cr})_2 + \ldots \qquad \text{(VI.75)}$$

* T et P plus élevés correspondent généralement au vrai point critique (voir chapitre X).

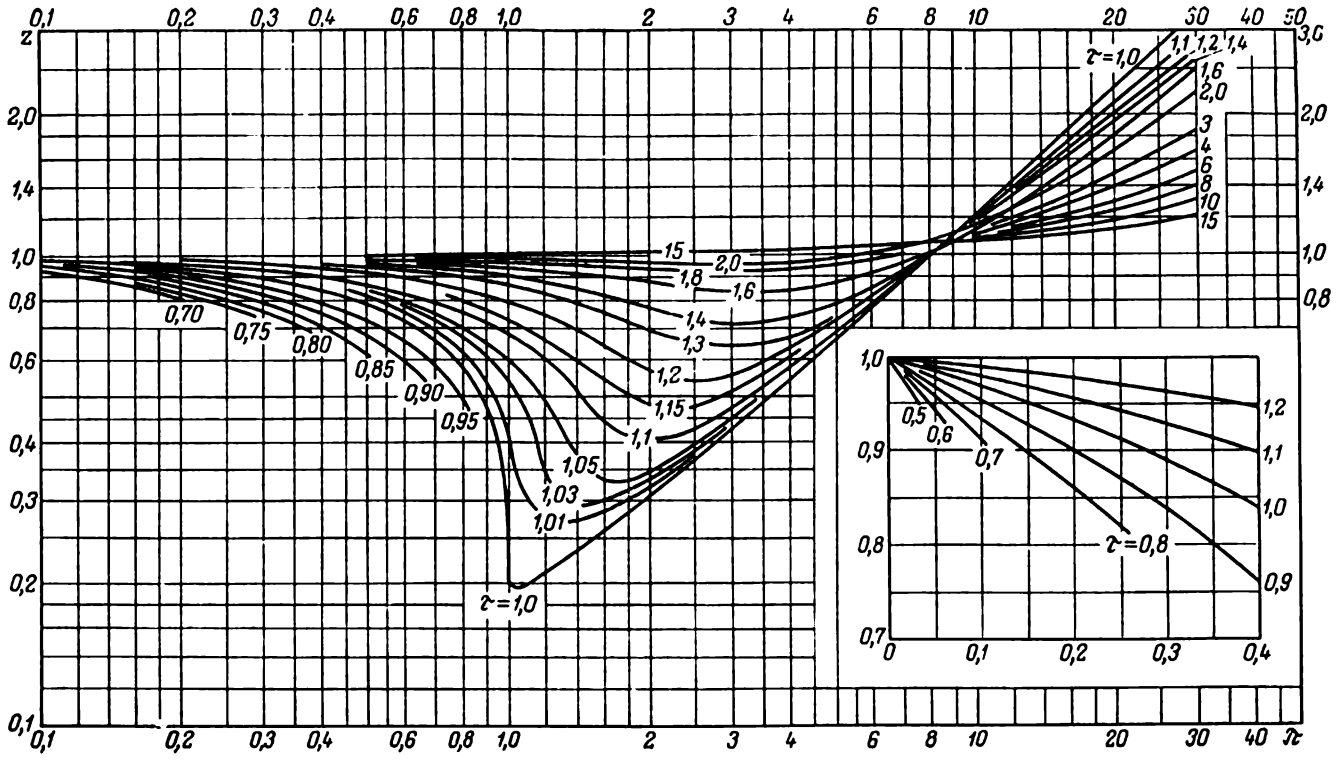


Fig. 39. Coefficients de compressibilité des gaz en fonction de la pression et de la température réduites.
(Voir les exemples 11 à 14.)

et

$$P'_{cr} = N_1 (P_{cr})_1 + N_2 (P_{cr})_2 + \ldots \qquad \text{(VI.76)}$$

Après le calcul, on pourra trouver à l'aide de la figure 39 le coefficient moyen de compressibilité du mélange et ensuite calculer son volume. Si P et V (ou T et V) sont donnés, le calcul se fait par méthode de sélection.

Exemple 11 *. Calculer la pression nécessaire pour la compression de 0,8 l de vapeurs de méthanol sous la pression $P = 60$ à $t = 350$ jusqu'au volume de 0,0907 l à 250 °C.

Solution. Les conditions initiales correspondent aux valeurs $\tau_1 = 1{,}21$ et $\pi_1 = 0{,}762$. D'après la figure 39, on trouve $z_1 = 0{,}85$. Conditions finales: $\tau_2 = 1{,}02$ et $\pi_2 = P/78{,}7$. En se servant de l'équation (VI.58) pour le gaz à deux états différents, on aura $P_1V_1/P_2V_2 = z_1T_1/z_2T_2$, d'où

$$z_2 = \frac{P_2 \cdot 90{,}7 \cdot 0{,}85 \cdot 623{,}2}{60 \cdot 800 \cdot 523{,}2} = 0{,}00189 P_2$$

et

$$z_2 = 0{,}00189 \cdot 78{,}7\pi_2 = 0{,}149\pi_2$$

C'est pourquoi il faut tracer sur la figure 39 une droite correspondant à l'équation obtenue $z_2 = \varphi(\pi_2)$. Comme les deux coordonnées du diagramme sont logarithmiques et égales en échelle, cette droite doit avoir une inclinaison de 45° (il résulte de l'équation $z = k\pi$ que $\lg z = \lg k + \lg \pi$). En outre, elle doit passer par le point de coordonnées $z = 0{,}149$ et $\pi = 1{,}0$ et par le point de valeurs cherchées τ_2 et π_2. La position de ce dernier est déterminée par le prolongement de la droite jusqu'à l'intersection avec l'isotherme $\tau_2 = 1{,}02$. L'intersection donne $z_2 = 0{,}4$ et $\pi_2 = 2{,}8$. Par conséquent, $P_2 = 2{,}8 \cdot 78{,}7 = 220$. Valeur expérimentale $P_2 = 250$.

Exemple 12. Le volume occupé par 1 kg de propane sous $P = 100$ est égal à 7,81 l. Déterminer à l'aide de la figure 39 la température du gaz.

Solution. $\pi = 2{,}38$; $V = 7{,}81 \cdot 44{,}06 = 344{,}1$. Conformément à (VI.58) $100 \cdot 344{,}1 = z \cdot 82{,}06\tau \cdot 370{,}0$, d'où $z = 1{,}13/\tau$. Ensuite, en vertu des données mentionnées à la figure 39, on construit le diagramme $z = \varphi(\tau)$ pour $\pi = 2{,}38$. L'intersection de la courbe ainsi obtenue avec la courbe $z = 1{,}13/\tau$ donne la valeur cherchée $\tau = 1{,}45$. On a donc $T = 369{,}9 \cdot 1{,}45 = 536{,}4$ (263,2 °C), ce qui diffère de 10° de la valeur expérimentale (253,2 °C).

Exemple 13. Déterminer à l'aide de la figure 39 la densité de 1 mole de mélange constitué par 25,4 % de C_2H_4 et 74,6 % de O_2 à $t = 25$ et $P = 100$.

Solution. Selon les données qui figurent dans l'*Appendice 9*, on calcule $\tau_{C_2H_4} = 1{,}056$; $\pi_{C_2H_4} = 2{,}0$; $\tau_{O_2} = 1{,}93$; $\pi_{O_2} = 2{,}01$; ensuite d'après la figure 39 on trouve $z_{C_2H_4} = 0{,}35$ et $z_{O_2} = 0{,}95$ et selon (VI.61) $z_{moy} = 0{,}254 \cdot 0{,}35 + 0{,}746 \cdot 0{,}95 = 0{,}80$.

Conformément à (VI.60) le volume du mélange est égal à $V = 1 \cdot 0{,}80 \times 82{,}06 \cdot 298{,}2 : 100 = 196$ et la densité $\rho = 0{,}0051$ (valeur expérimentale 0,0046).

Exemple 14. Trouver à l'aide de la méthode des paramètres pseudocritiques la pression sous laquelle devra se trouver un mélange constitué par 17,6 % de NH_3, 20,6 % de N_2 et 61,8 % de H_2, pour que, à $t = 200$, 1 mole de ce mélange occupe un volume de 112,5 ml.

---

* Les valeurs des paramètres critiques nécessaires pour la solution des exemples 11 à 17 sont à emprunter à l'*Appendice 9*.

Solution. Conformément aux équations (VI.75) et (VI.76) les paramètres pseudocritiques sont égaux à:

$$T'_{cr} = 0{,}176 \cdot 405{,}5 + 0{,}206 \cdot 123{,}3 + 0{,}618 \cdot 41{,}3 = 122{,}3$$

et

$$P'_{cr} = 0{,}176 \cdot 111{,}3 + 0{,}206 \cdot 38{,}5 + 0{,}618 \cdot 20{,}8 = 40{,}4$$

Les paramètres pseudoréduits sont égaux à:

$$\tau = 473{,}2 : 122{,}3 = 3{,}87 \text{ et } \pi = P/40{,}4$$

La pression P cherchée est déterminée par la méthode de sélection. En se donnant $P = 404$ ($\pi = 10$), on trouve d'après la figure 39 $z \approx 1{,}15$, c'est-à-dire $V = 1{,}15 \cdot 82{,}06 \cdot 473{,}2 : 404 = 110{,}5$, ce qui coïncide presque avec $V = 112{,}5$; on prend définitivement $P = 395$, ce qui diffère de 1,3 % de la valeur expérimentale de la pression (400 atm).

Fugacité

En admettant que la fonction $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ est univoque, on peut construire les diagrammes sur lesquels en coordonnées $\gamma = \varphi(\pi)$ sont portées les lignes $\tau = \text{const}$. Il s'avérera alors que les isothermes réduites coïncident approximativement pour tous les gaz. Cette méthode a été éprouvée pour 24 gaz; au lieu de P_{cr} et T_{cr}, il convient de prendre pour H_2, He et Ne les grandeurs $(P_{cr} + 8)$ et $(T_{cr} + 8)$.

Le diagramme $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ est illustré par la figure 40 [C26]. Il a pour base les données représentées sur la figure 39 et fournies par l'équation

$$\ln \gamma = \int_0^{\pi} \frac{z-1}{\pi} d\pi \qquad \text{(VI.77)}$$

obtenue à partir de (VI.65) par le changement de P en $P_{cr} \cdot \pi$. Les valeurs de γ sont également données dans l'*Appendice 8*.

Sur les figures 39 et 40, les courbes $\tau = \text{const}$ pour $\pi = 0$ donnent respectivement $z = 1$ et $\gamma = 1$, car indépendamment de la température pour $P \to 0$ les gaz se comportent comme les gaz parfaits.

Enthalpie

Si l'on exprime dans l'équation (VI.73) P et T en fonction de π et τ, on aura

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \pi}\right)_T \frac{1}{P_{cr}} = -\frac{R\tau^2 T_{cr}^2}{\pi P_{cr} T_{cr}} \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right).$$

Après la réduction, on effectue à $T = \text{const}$ l'intégration dans les limites de la pression à laquelle l'enthalpie ne dépend pas de P

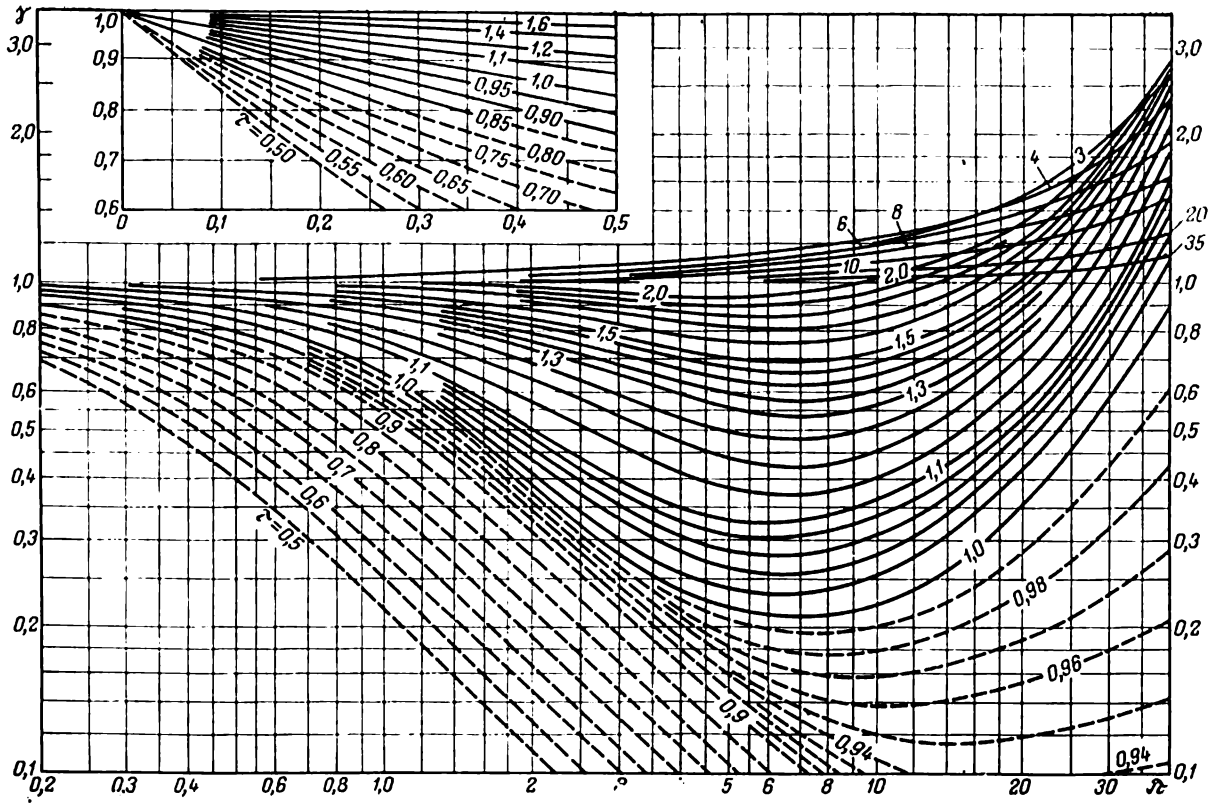


Fig. 40. Coefficient d'activité des gaz en fonction de la pression et de la température réduites.

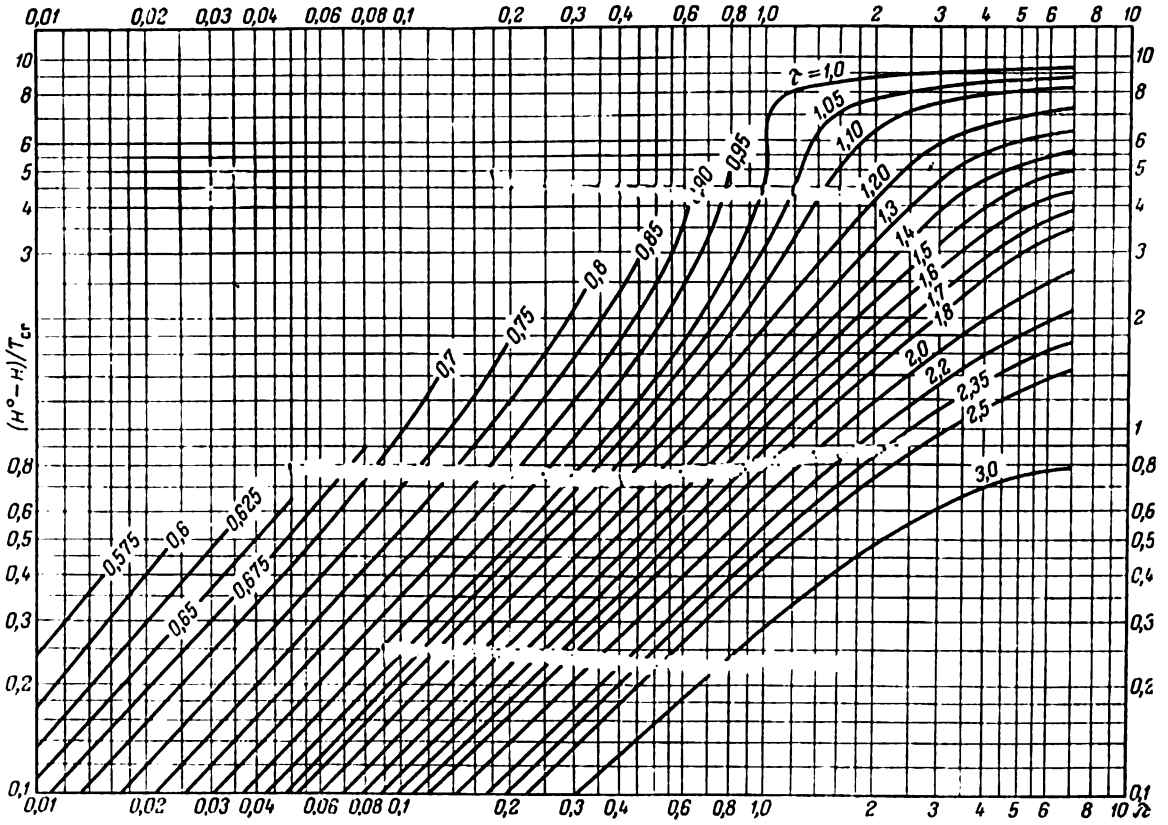


Fig. 41. Enthalpie des gaz en fonction de la pression et de la température réduites (voir également la figure 42).

(gaz parfait) à la pression élevée. Il en résulte

$$\frac{H-H^\circ}{T_{cr}} = -R\tau^2 \int_0^\pi \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_P d\ln\pi \qquad \text{(VI.78)}$$

Les valeurs de $(\partial z/\partial\tau)_P$ nécessaires pour le calcul de l'enthalpie du gaz comprimé ont été calculées par dérivation graphique d'après

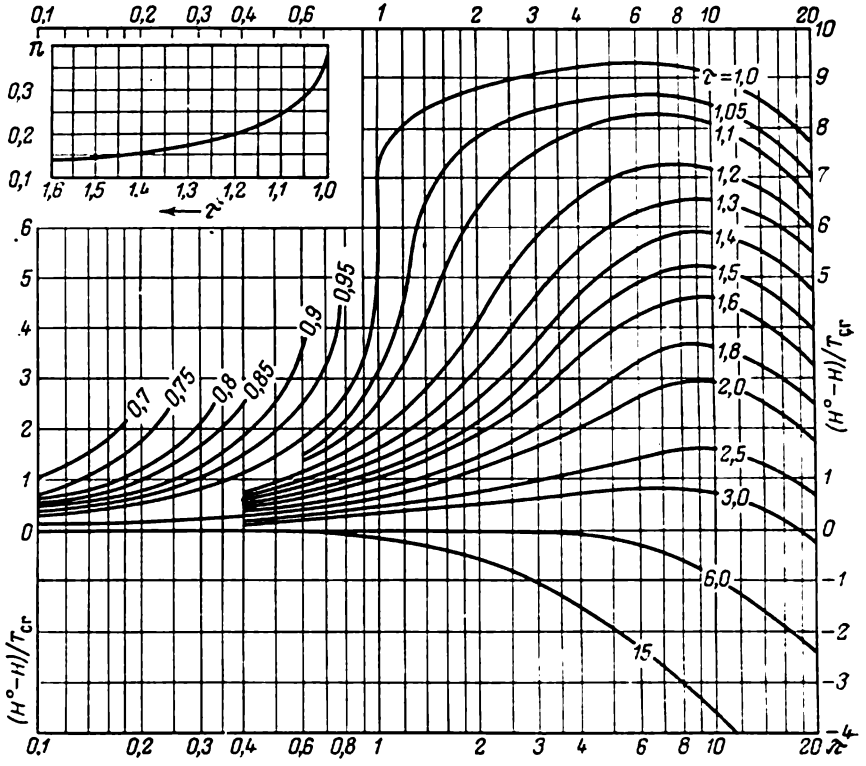


Fig. 42. Enthalpie des gaz en fonction de la pression et de la température réduites. (Voir l'exemple 15.)

la figure 39, après quoi l'on a construit le diagramme $(H^\circ - H)/T_{cr} = \varphi(\pi, \tau)$ (fig. 41 et 42 [C26]) permettant de calculer la variation d'enthalpie du gaz lors de sa compression à partir de la pression infinitésimale (pratiquement atmosphérique) jusqu'à la pression élevée. On s'est aperçu qu'un résultat plus précis (au moins en ce qui concerne les hydrocarbures et la vapeur d'eau) est obtenu lorsqu'on introduit dans le calcul le facteur de correction Φ pour la grandeur $H^\circ - H$:

$$\Phi = (T_c/370)^n$$

Le coefficient empirique n dépend de τ (cette dépendance est représentée dans le coin supérieur gauche de la figure 42). La grandeur n pour $\tau < 1$ n'est pas déterminée, toutefois l'absence du facteur de correction n'aboutit pas à des erreurs importantes pour $\tau < 1$

Exemple 15. Calculer la variation d'enthalpie au cours de la compression de 1 mole de pentane à partir de la pression infinitésimale jusqu'à $P = 34$ si $t = 237{,}8$.

Solution. Conformément aux valeurs $\pi = 1{,}03$ et $\tau = 1{,}09$, on trouve d'après la figure 42 $(H^\circ - H)/T_{cr} = 2{,}8$, c'est-à-dire $H^\circ - H = 1320$. Sur la figure 42 $n = 0{,}26$ et

$$\Phi = (469{,}8/370)^{0{,}26} = 1{,}064$$

d'où

$$H^\circ - H = 1320 \cdot 1{,}064 = 1405$$

On a expérimentalement évalué $\Delta H = 1430$. Si l'on prend en considération la proximité de la région critique, on pourra estimer que la coïncidence est satisfaisante.

Entropie

Pour T = const, conformément aux équations (IV.19) et (VI.7)

$$(S^* - S_P)_T = \int_P^0 \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP$$

En portant dans cette équation l'expression

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{zR}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P$$

tirée de (VI.58), on aura

$$(S^* - S_P)_T = R\int_\pi^0 (1-z)\, d\ln\pi + R\tau\int_0^\pi \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right) P\, d\ln\pi$$

ou, conformément à (VI.78),

$$(S^* - S_P)_T = R\int_\pi^0 (1-z)\, d\ln\pi - \frac{H - H^\circ}{\tau T_{cr}} \qquad \text{(VI.79)}$$

La valeur du premier terme du deuxième membre de cette équation est déterminée d'après la figure 39, et celle du deuxième terme, d'après les figures 41 et 42. Les valeurs $(S_P^* - S_P)_T$ sont représentées sur la figure 43 [C26].

Capacité calorifique

Récrivons l'équation (VI.63) sous la forme

$$(C_P - C_P^\circ)_T = -\frac{\tau}{T_{cr}} P_{cr} \int_0^\pi \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2}\right)_P d\pi$$

Pour trouver la valeur de $(\partial^2 V/\partial\tau^2)_P$ on exprime dans (VI.58) les valeurs de P et T en fonction de π et τ. Alors, en dérivant on a

$$\frac{P_{cr}}{T_{cr}}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2}\right)_P = \frac{R}{\pi}\left[\tau\left(\frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2}\right)_P + 2\left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_P\right]$$

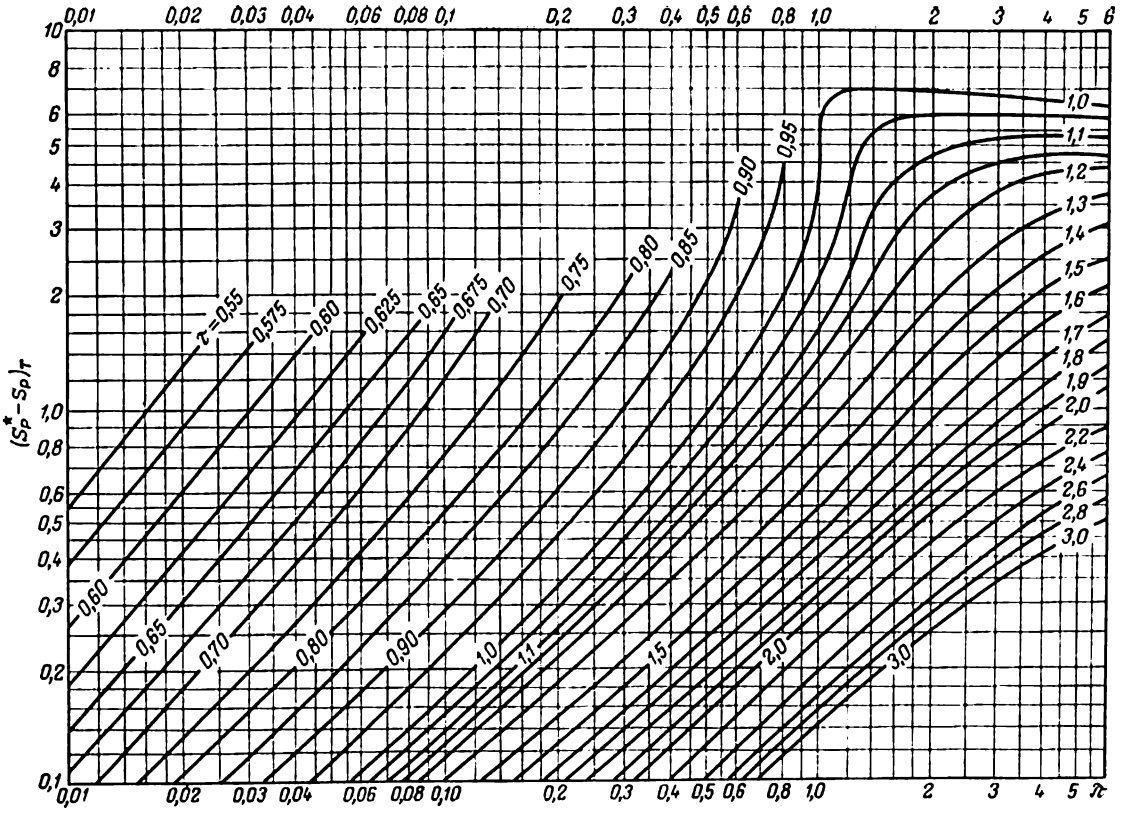


Fig. 43. Entropie des gaz en fonction de la pression et de la température réduites.

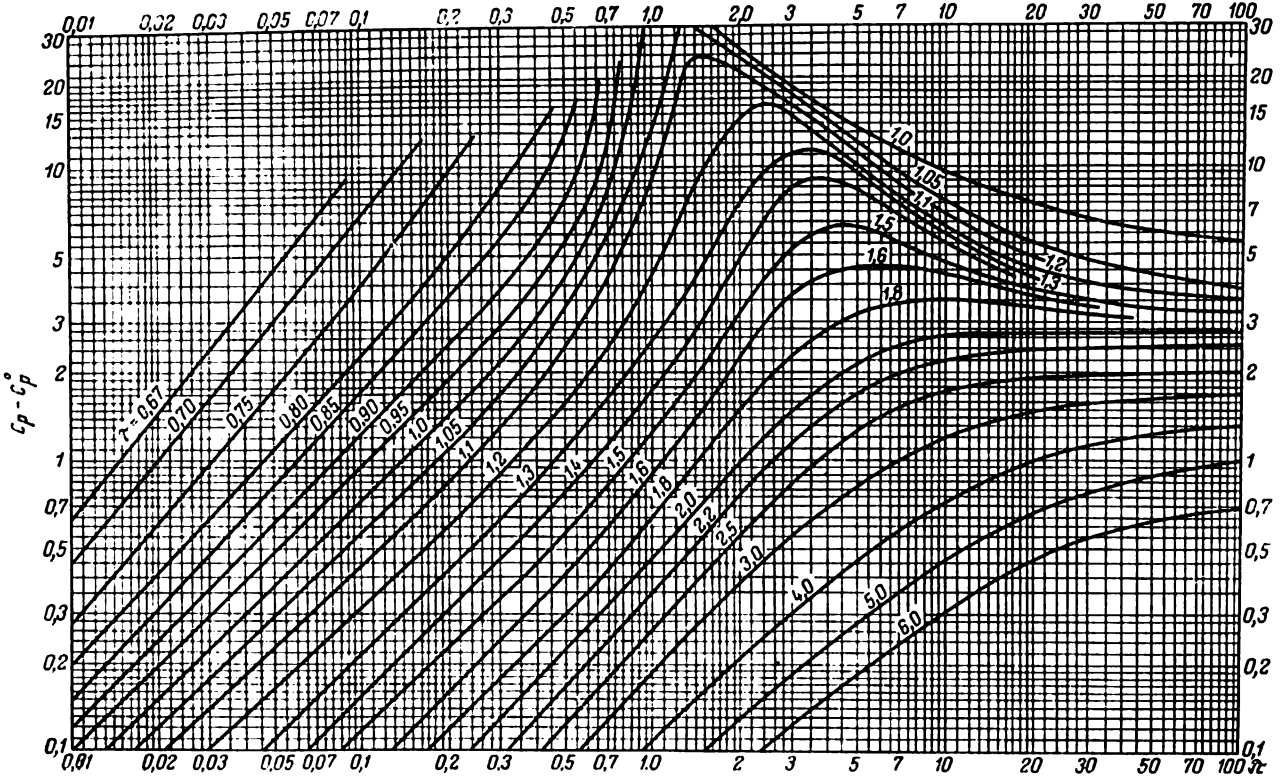


Fig. 44. Capacité calorifique des gaz en fonction de la pression et de la température réduites.

c'est pourquoi

$$(C_P - C_P^\circ)_T = -\tau \int_0^\pi \frac{R}{\pi} \left[\left(\frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_P + 2 \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P \right] d\pi \qquad \text{(VI.80)}$$

La quantité figurant sous le signe d'intégration peut être déterminée par dérivation graphique d'après la figure 39.

La construction du diagramme $C_P - C_P^\circ = \varphi(\pi, \tau)$ étant liée à la double dérivation, l'erreur résultant du calcul de C_P est bien plus grande qu'au calcul de H et peut atteindre plusieurs dizaines de pour cent [surtout dans la zone critique (π, $\tau \to 1$)] *. Toutefois les données expérimentales concernant $C_P = \varphi(P)$ sont extrêmement peu nombreuses, et la comparaison des valeurs calculées sur la base du traitement des données expérimentales sur la compressibilité des gaz (voir le chapitre précédent) ne peut confirmer le calcul, car ces valeurs ne sont pas non plus suffisamment sûres. Pour cette raison, l'auteur a construit le diagramme $C_P - C_P^\circ = \varphi(\pi, \tau)$ (fig. 44) en s'aidant surtout de la relation $H = \varphi(P, T)$ pour différents gaz.

Effet Joule-Thomson

Les équations (VI.39) et (VI.34) entraînent

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = \frac{H^\circ - H}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{H^\circ - H}{T} = R\tau \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau}$$

Comme

$$H^\circ - H = (C_P^\circ)_{\text{moy}} \Delta T$$

alors

$$\frac{H^\circ - H}{(C_P^\circ)_{\text{moy}}} = \frac{RT}{(C_P^\circ)_{\text{moy}}} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln \tau} = \Delta T$$

où $(C_P^\circ)_{\text{moy}}$ est la capacité calorifique entre la température initiale et la température finale du gaz lors de son laminage, ΔT la variation de température lors du laminage du gaz à une pression si basse que $H \neq \varphi(P)$.

En pratique, ces deux grandeurs peuvent être prises à $P = 1$. En récrivant cette dernière équation sous la forme

$$\Delta T = \frac{RT_1 \tau}{(C_P^\circ)_{\text{moy}}} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau_1} = \frac{RT_1^2}{(C_P^\circ)_{\text{moy}} T_{\text{cr}}} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \tau_1} \qquad \text{(VI.81)}$$

on obtient

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{(C_P^\circ)_{\text{moy}} T_{\text{cr}}} \frac{\ln (\gamma_1'/\gamma_1'')}{\tau_1' - \tau_1''} \qquad \text{(VI.82)}$$

---

* Au point critique $C_P = \infty$.

Dans cette équation, les valeurs γ_1' et γ_1'' se rapportent à la pression initiale et aux valeurs τ_1' et τ_1'' si proches de la température initiale T_1 (l'une pour $T < T_1$, l'autre pour $T > T_1$) que l'on peut considérer comme vraie la supposition $\partial \ln \gamma/\partial\tau = \Delta \ln \gamma/\Delta\tau$, qui est à la base de la déduction de (VI.82) à partir de (VI.81).

L'équation (VI.81) est assez exacte si l'on considère le gaz comme parfait à P_1. Si P_1 est très grande, il faut modifier l'équation.

Pour les calculs approchés, on peut encore avoir recours à la courbe d'inversion réduite que l'on peut construire d'après l'équation obtenue par la combinaison de l'équation (VI.50), écrite en unités réduites, avec l'équation d'état [par exemple (VI.19)] également exprimée en unités réduites.

Exemple 16. L'étude du laminage de l'air a permis d'obtenir au cours de l'une des expériences les résultats suivants: la température initiale 3,2 °C et la pression correspondante 185,3 atm; la pression finale est égale à 1,2 atm. Calculer à l'aide de l'équation (VI.82) l'effet Joule-Thomson intégral.

Solution. $\pi_1 = 4{,}95$ et $\tau_1 = 2{,}09$. En prenant un petit intervalle de température ($\tau_1' = 2{,}2$ et $\tau_1'' = 2{,}0$), on trouve d'après la figure 41 $\gamma_1' = 0{,}99$ et $\gamma_1'' = 0{,}94$. D'où conformément à (VI.82)

$$\Delta T = \frac{1{,}987 \cdot 276{,}4^2}{6{,}95 \cdot 132{,}3} \quad \frac{2{,}303 \lg 0{,}99/0{,}94}{2{,}2 - 2{,}0} = 42{,}8$$

La valeur expérimentale est égale à 39,6

2. Liquides

On peut procéder à la détermination des propriétés des liquides purs (dilatation, compressibilité, influence de la pression sur l'enthalpie et l'entropie, influence de la pression sur la capacité calorifique, etc.) en se basant sur la température d'ébullition, la température et la pression critiques, ainsi que sur la densité du liquide à une température quelconque au moyen de la méthode suivante (Hougen et Watson).

Relation P—V—T

Le coefficient de compressibilité z étant pour tous les gaz à peu près identique pour les mêmes valeurs de π et τ, le coefficient analogue ω pour les liquides défini par l'équation

$$\rho = \frac{PM}{zRT} = \frac{\pi P_{cr} M}{zR\tau T_{cr}} = \frac{\pi}{zR\tau} \frac{P_{cr} M}{T_{cr}} \quad \omega \frac{P_{cr} M}{T_{cr}} \qquad \text{(VI.83)}$$

varie pour différents corps jusqu'à 20 %. C'est pourquoi l'équation (VI.83) s'avère être une approximation grossière.

Si la densité du liquide ρ est connue pour au moins une température et la relation $\omega = \varphi(\pi, \tau)$ pour un corps quelconque, il faut mieux avoir recours à la relation

$$\rho/\rho_1 = \omega/\omega_1 \qquad \text{(VI.84)}$$

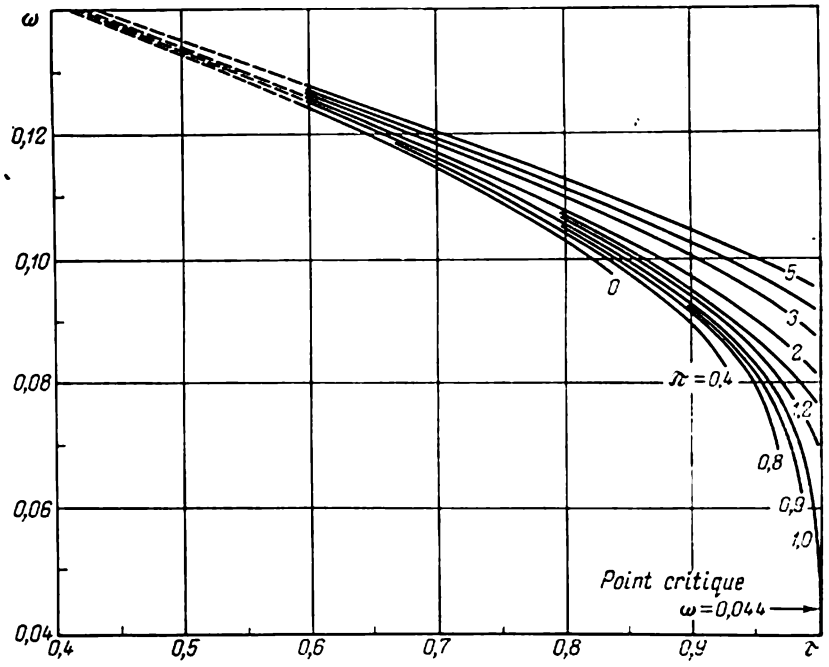


Fig. 45. Compressibilité du liquide en fonction de la température et de la pression réduites.
(Voir l'exemple 17.)

tirée de (VI.83). L'indice 1 dans cette relation désigne l'état initial (π_1, τ_1). La figure 45 donne les valeurs de ω (le diagramme est construit d'après l'isopentane et le propane). En moyenne, l'erreur ne dépasse pas 5 %.

Enthalpie

En combinant les équations (VI.84) et (IV.23) préalablement écrites en paramètres réduits on obtient

$$\frac{1}{P_{cr}}\left(\frac{\partial H}{\partial \pi}\right)_T = \frac{1}{\rho} - \tau\left(\frac{\partial \rho^{-1}}{\partial \tau}\right)_P = \frac{\omega_1}{\rho_1}\left[\frac{1}{\omega} - \tau\left(\frac{\partial \omega^{-1}}{\partial \tau}\right)_P\right]$$

ou bien après l'intégration dans les limites de π à $\pi = 1$

$$\frac{\rho_1}{P_{cr}\omega_1}(H_{P_{cr}} - H)_T = \int_{\pi}^{\pi=1}\left[\frac{1}{\omega} + \frac{\tau}{\omega^2}\left(\frac{\partial \omega}{\partial \tau}\right)_P\right] d\pi \qquad \text{(VI.85)}$$

Une fois les valeurs $(\partial\omega/\partial\tau)_P$ trouvées d'après la figure 45, on peut procéder à l'intégration. Les résultats de l'intégration sont représentés sur la figure 46 qui permet de déterminer l'influence de la pression sur l'enthalpie du liquide.

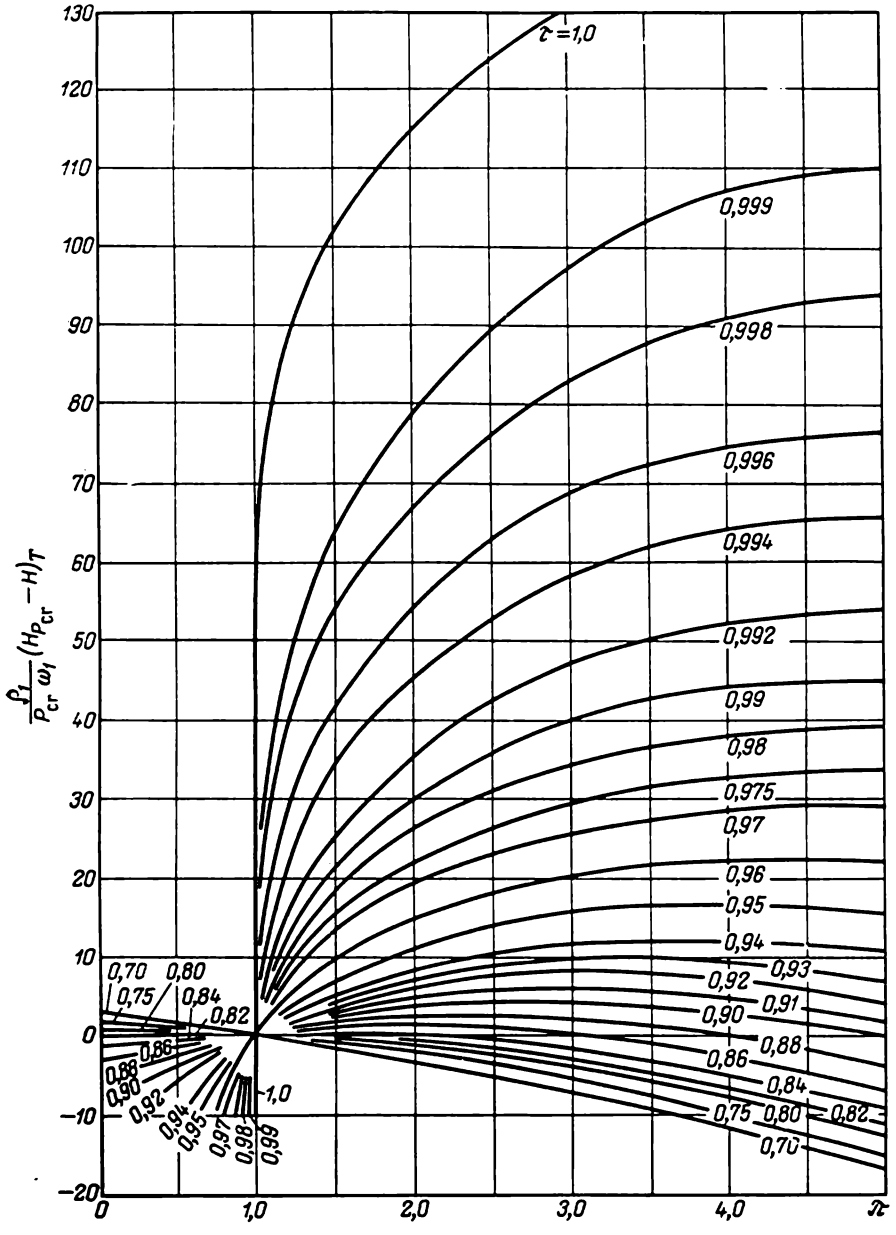


Fig. 46. Enthalpie du liquide en fonction de la pression et de la température réduites.

Entropie

La variation de S avec P est décrite par l'équation

$$\frac{T_{cr}\rho_1}{P_{cr}\omega_1}(S_{P_{cr}}-S)_T=\int_{\pi}^{\pi=1}\frac{1}{\omega^2}\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tau}\right)_P d\pi \qquad \text{(VI.86)}$$

qu'on déduit en combinant les équations (IV.19) et (VI.84) et en intégrant ensuite l'équation obtenue de π à $\pi = 1$.

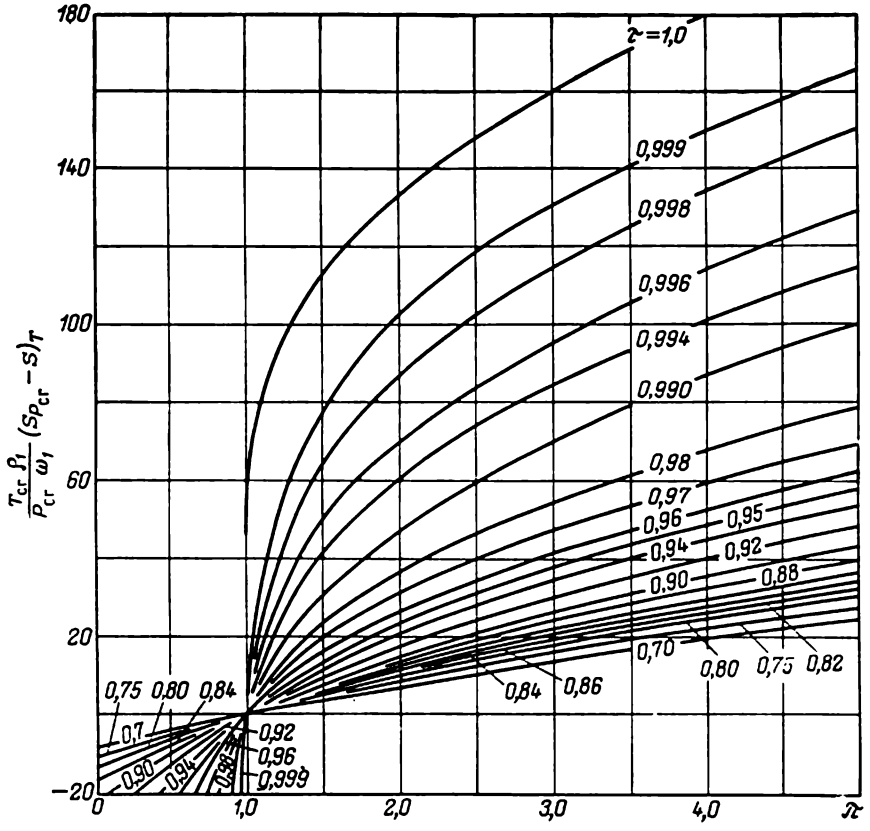


Fig. 47. Entropie du liquide en fonction de la pression et de la température réduites.

Les résultats du calcul d'après cette équation sont représentés sur la figure 47.

Capacité calorifique

L'influence de P sur C_P est définie de la manière suivante. En désignant le premier membre de (VI.85) par Ψ, on obtient par dérivation (à $P = \text{const}$)

$$\frac{\rho_1}{P_{cr}\omega_1}\left[\left(\frac{\partial H_{P_{cr}}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right]_T = \frac{1}{T_{cr}}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \tau}\right)_P$$

ou

$$\frac{T_{cr}\rho_1}{P_{cr}\omega_1}\,(C_{P_{cr}} - C_P)_T = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \tau}\right)_P \qquad \text{(VI.87)}$$

Les résultats correspondant à cette équation sont donnés sur la figure 48.

A l'aide des équations (VI.85), (VI.86) et (VI.87) ou des diagrammes qui leur correspondent, il est possible de calculer la variation des grandeurs proportionnelles à H, S et C_P respectivement lors du passage de P_{cr} ($\pi = 1$) aux différentes valeurs de π (dans les limites de $\pi = 0$ à $\pi = 5$).

La possibilité de traduire par les équations universelles approchées une série de propriétés du liquide en fonction de la température sur un seul exemple est illustrée par la figure 49, où le coefficient de compressibilité du liquide rap-

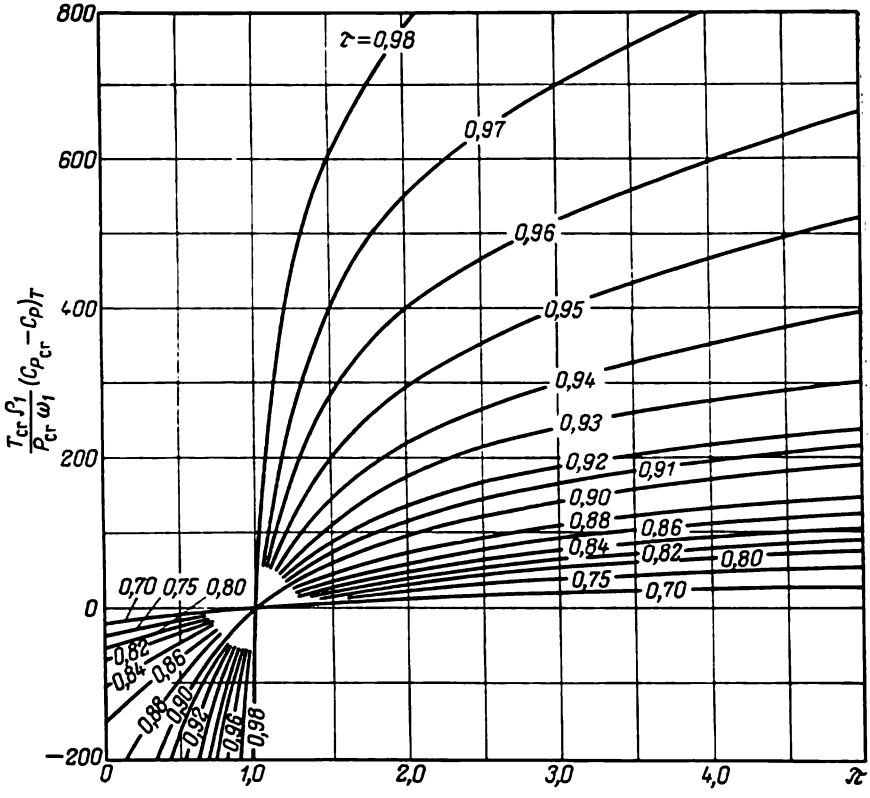


Fig. 48. Capacité calorifique du liquide en fonction de la pression et de la température réduites.

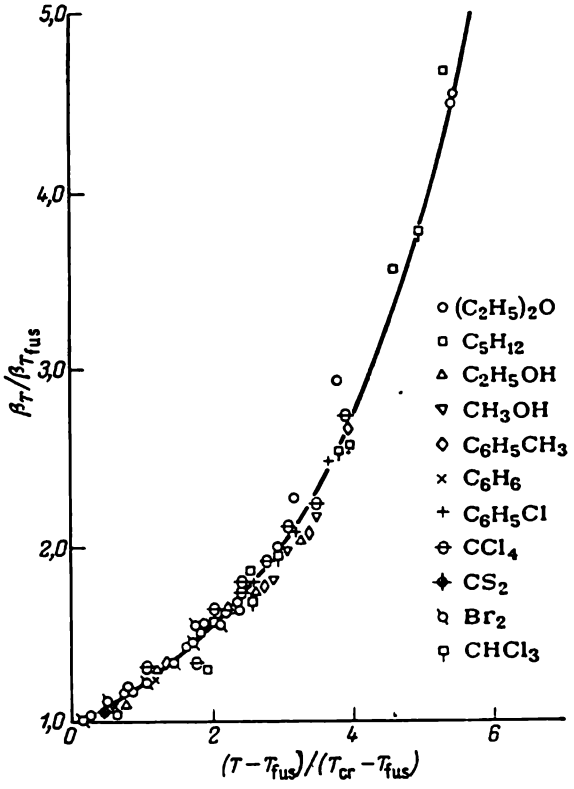


Fig. 49. Compressibilité des différents liquides.

porté au coefficient de compressibilité au point de fusion figure comme fonction de $(T - T_{fus})/(T_{cr} - T_{fus})$.

Exemple 17. La densité de l'eau à $t = 150$ et $P = 50$ kg/cm² est égale à 0,9194 g/ml. Evaluer: 1) le volume critique et 2) le volume à $t = 300$ et $P = 250$ kg/cm².

Solution.

$$1.\ \tau_1 = 0{,}654 \quad \text{et} \quad \pi_1 = \frac{50:1{,}033}{218{,}5} = 0{,}222$$

Sur la figure 45 $\omega_1 = 0{,}120$, c'est pourquoi

$$\frac{\rho_1}{\omega_1} = \frac{0{,}9194}{0{,}120} = 7{,}66$$

et

$$\rho_{cr} = 7{,}66 \cdot 0{,}044 = 0{,}3371 \text{ g/ml}$$

d'où

$$V_{cr} = 2{,}97 \text{ ml/g}$$

ce qui diffère de 4 % de la valeur du tableau [D89].

2. $\tau_1 = 0{,}885$ et $\pi_1 = 1{,}11$; sur la figure 45 $\omega_1 = 0{,}0955$. C'est pourquoi $\rho = 7{,}66 \cdot 0{,}0955 = 0{,}732$ ou $V = 1{,}367$ ml/g, ce qui diffère de 0,7 % de la valeur du tableau [D89].

CHAPITRE VII

SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES UNITAIRES

§ 1. RELATION ENTRE LA TEMPÉRATURE ET LA PRESSION LORS DE LA COEXISTENCE DES PHASES

1. Equation de Clausius-Clapeyron

La composition d'un système unitaire étant constante, son potentiel chimique est identique au potentiel thermodynamique molaire. C'est pourquoi, P et T étant constants, l'égalité des énergies molaires de Gibbs des phases coexistantes est une condition d'équilibre.

Admettons qu'une variation isotherme de pression a lieu dans un système d'équilibre biphasé; conformément à (V.25) ceci provoquera la variation d'énergie de Gibbs dans la première phase de $V'dP$, dans la deuxième phase de $V''dP$ *. Puisque $V' \neq V''$, on a également $dG' \neq dG''$, c'est-à-dire que l'équilibre est rompu. La variation isobare de température conduit également au déséquilibre, car dans ce cas, conformément à l'équation (V.24), $dG' = -S'\,dT$ et $dG'' = -S''\,dT$, mais $S' \neq S''$. Par exemple, si dans le système d'équilibre liquide-vapeur, on augmente la pression d'une manière isothermique, la vapeur sera condensée ($V^g > V^l$ et $dG^l < dG^g$) **; si l'on effectue le chauffage isobare, le liquide sera vaporisé [$S^g > S^l$ et $dG^g < dG^l$ (voir ch. V, exemple 5, page 134)]. La variation simultanée des deux paramètres donne la possibilité de maintenir l'équilibre, c'est-à-dire de rester toujours sur la courbe $P - T$, correspondant à la coexistence des deux phases (fig. 50, B et 51).

Ainsi, pour passer d'un état d'équilibre donné à un autre, il faudra changer simultanément aussi bien P que T. Ceci est conforme à la règle des phases, car conformément à l'équation (V.48) le système unitaire biphasé a un degré de liberté: si l'on indique, par exemple, la température du liquide bouillant, on fixe la pression de sa vapeur saturante et toutes ses propriétés.

Par conséquent, la condition d'équilibre sera exprimée par l'équation

$$V'\,dP - S'\,dT = V''\,dP - S''\,dT$$

ou

$$(\partial P/\partial T)_{\text{éq}} = (S'' - S')/(V'' - V')$$

* L'indice ′ sera rapporté à la phase stable à basse température.

** Ici et plus bas l'indice « g » désigne la vapeur saturante, c'est-à-dire la vapeur en équilibre avec la phase liquide (ou cristalline .

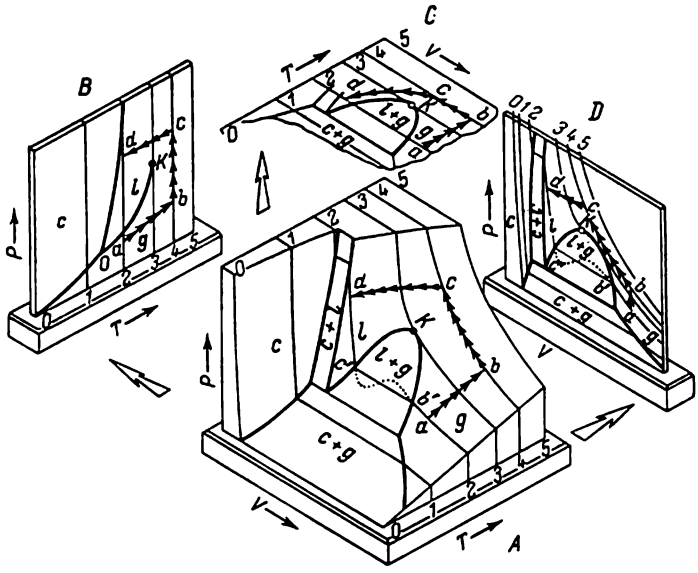


Fig. 50. Schéma du diagramme des phases spatial (A) et de ses projections sur les plans $P - T$ (B), $V - T$ (C) et $P - V$ (D).

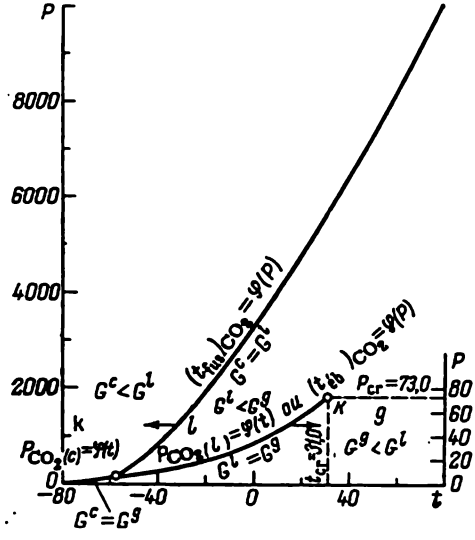


Fig. 51. Diagramme des phases pour le bioxyde de carbone.

où l'indice « éq » (omis souvent dans le texte qui suit) montre que la dérivée exprime la relation entre P et T sur la courbe de coexistence de deux phases.

Cette équation peut également être obtenue directement de l'équation (VI.18), car l'indice V dans le deuxième membre peut être omis (conformément à la règle des phases, la pression de la vapeur saturante ne dépend pas du volume), tandis que la dérivée $(\partial S/\partial V)_T$ peut être remplacée par la relation $\Delta S/\Delta V$ (dans le système examiné l'unique transformation possible est l'augmentation de la masse d'une phase aux dépens de la masse de l'autre phase).

A P, T = const le passage de la substance d'une phase à l'autre phase, en équilibre avec elle, est réversible. C'est pourquoi, conformément à l'équation (V.22), la relation $P = \varphi(T)$ prend la forme

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')} = \frac{\Delta H}{T\,\Delta V} \qquad \text{(VII.1)}$$

où T et P sont les paramètres de la transformation de phase d'équilibre, ΔH est la chaleur molaire de la transformation de phase (de la fusion, de la vaporisation, de la sublimation et des diverses transformations inverses, ainsi que des passages d'une modification cristalline à une autre), ΔV la variation molaire du volume lors de la transformation donnée.

Dans les cas où les valeurs sont exprimées en unités de P, T et ΔH que nous avons adoptées, il faudra, pour procéder aux calculs d'après l'équation calculée, porter dans le numérateur du deuxième membre le coefficient 41,293 (1 cal = 41,293 atm·ml).

Bien que ΔH soit une caractéristique de la transformation irréversible, son application dans l'équation de la transformation réversible est naturelle, car $\Delta G = 0$ et conformément à (V.22) $T\,\Delta S = \Delta H$. C'est ainsi que se justifie la substitution de $\Delta H/T$ à ΔS utilisée pour la déduction de (VII.1).

La relation (VII.1) est dite équation de Clapeyron-Clausius *. C'est une équation des courbes $P = \varphi(T)$ des équilibres biphasés correspondants. L'équation (VII.1) définit également la position du point d'intersection de ces courbes (voir fig. 51), qui correspond aux équilibres des trois phases, c'est-à-dire au *point triple*. Il est évident que l'égalité $\Delta H_{subl} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$ devient absolument exacte uniquement en ce point.

La comparaison des grandeurs figurant dans le deuxième membre de (VII.1) montre que le coefficient angulaire pour la courbe de vaporisation et celui pour la courbe de sublimation (un peu plus grand que le premier) sont voisins. ΔV étant insignifiant lors de la fusion (et des transformations polymorphiques), le coefficient angu-

* Une fonction inconnue de la température figurait dans l'équation introduite par Clapeyron (1834); ce sont Clausius (1850) et Thomson (1850) qui ont présenté l'équation (VII.1) sous sa forme définitive.

laire est très grand (courbe presque verticale); en même temps, l'inclinaison des courbes peut être considérée comme constante, bien que dans un très grand intervalle de pressions la variation de l'inclinaison puisse devenir importante (voir fig. 51).

Dans tous les cas mentionnés $(\partial P/\partial T) > 0$. A titre d'exception on peut citer seulement les courbes $P - T$ des processus de fusion de la glace, du bismuth, du gallium, de l'antimoine, du germanium,

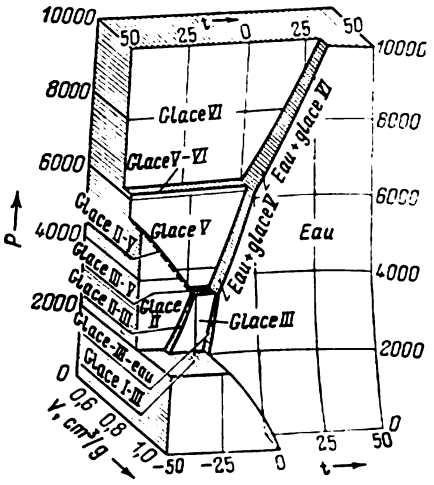


Fig. 52. Diagramme des phases spatial pour l'eau.

du silicium et de certaines qualités de la fonte, qui ont un coefficient angulaire négatif. Ceci explique notamment une des anomalies de l'eau qui revêt une grande importance pratique: la baisse de la température de fusion de la glace avec la hausse de la pression. Conformément au principe du déplacement d'équilibre, cette anomalie est due à la compression lors de la fusion. Elle est observée seulement jusqu'à ~2200 atm; au-dessus de cette pression ΔV change de signe, car la glace est transformée en une modification plus dense que l'eau *. Les recherches de Bridgeman et de Tammann ont démontré que la glace existe sous plusieurs formes (fig. 52).

L'anomalie en question est, aux très hautes pressions, caractéristique pour les transformations polymorphiques d'un grand nombre de corps.

Dans beaucoup de cas, la détermination de la chaleur de transformation de phase présente de grandes difficultés si bien qu'on préfère trouver expérimentalement la relation $P = \varphi(T)$ et ensuite calculer ΔH d'après (VII.1). A l'aide de cette dernière, on peut

* L'expérience de regélation de la glace se fonde particulièrement sur cette anomalie.

également calculer le volume de la vapeur lorsque celle-ci se raréfie au point que la définition expérimentale devient inexacte. Enfin l'équation (VII.1) donne la possibilité de calculer les relations $P = \varphi(T)$ et $T = \varphi(P)$.

Exemple 1. La relation entre la température de fusion du α-naphtol et la pression s'exprime par l'équation $t_{fus} = 96{,}0 + 248 \cdot 10^{-4} \cdot P - 65 \cdot 10^{-8} \cdot P^2$. Calculer :

1) la variation de t_{fus} avec la pression (si P varie de 1 atm) au point de fusion pour $P = 100$;

2) t_{fus} pour $P = 100$;

3) la variation de V lors de la fusion, si $P = 100$ et $\Delta H_{fus} = 39{,}0$ cal/g.

Solution. D'après l'équation donnée, on calcule :

1) $(\partial t_{fus}/\partial P)_{P=100} = 0{,}02467$;

2) $(t_{fus})_{P=100} = 98{,}47$;

3) portant ces valeurs dans (VII.1), on aura $1 : 0{,}02467 = 39{,}0 \cdot 144{,}2 \times \times 41{,}29 : 371{,}7 \cdot \Delta V$, d'où $\Delta V = 1{,}541$.

2. Relations approchées

Bien qu'absolument exacte, l'équation (VII.1) n'est pas largement appliquée, car elle comprend quatre relations [$P = \varphi(T)$, $\Delta H = \varphi(T)$, $V' = \varphi(T)$ et $V'' = \varphi(T)$] et pour calculer l'une d'elles, il est indispensable de connaître les trois autres. Toutefois, pour les domaines des hautes pressions de la vapeur, cette équation peut être simplifiée.

Si l'on néglige le volume de la phase condensée et si l'on suppose que pour la vapeur saturante l'équation de Mendéléev-Clapeyron est valable, on aura à partir de l'équation (VII.1)

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \ln P}{\partial T^{-1}} = -\frac{\Delta H}{R} \qquad \text{(VII.2)}$$

Etant donné les suppositions précédentes l'équation (VII.2) peut être utilisée seulement pour les calculs des transformations de vaporisation (condensation) et de sublimation (désublimation).

Par la suite, notre attention se portera principalement sur l'équilibre liquide-vapeur, que l'on rencontre le plus souvent dans la pratique ; en ce qui concerne la sublimation, elle se produit, en règle générale, aux très basses pressions à l'exception d'un petit nombre de corps, par exemple le carbone pour lequel au point triple $P \approx \approx 100$ et $T \approx 4000$.

Dans un intervalle de température étroit, la dérivée $\partial P/\partial T$ dans (VII.1) et (VII.2) peut être remplacée par le rapport $\Delta P/\Delta T$, ce qui simplifie considérablement les calculs.

La figure 53 présente en trois échelles différentes la variation de la pression de la vapeur d'eau saturante en fonction de la température et montre comment le rétrécissement de l'intervalle de température

diminue la courbure des lignes ; l'inclinaison de la courbe *3* correspondant à un intervalle de température très petit est pratiquement constante.

Si l'intervalle est grand, la grandeur $\partial P/\partial T$ peut être évaluée par différentiation graphique (voir fig. 53). La détermination de

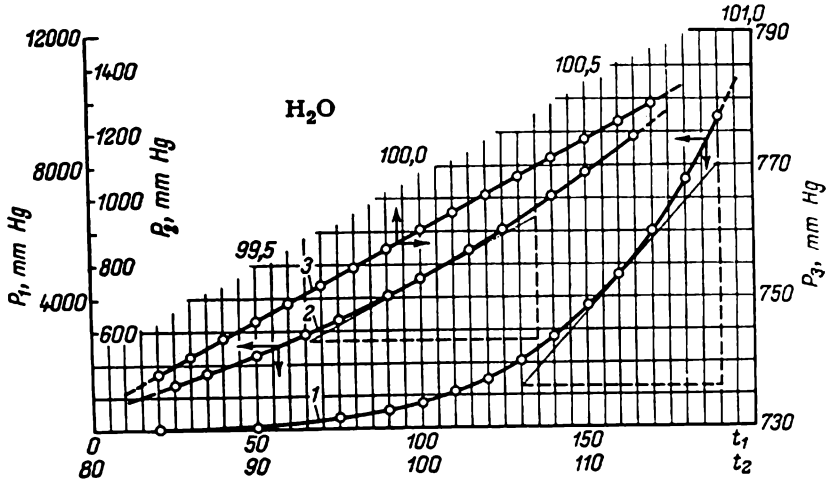


Fig. 53. Pression de la vapeur d'eau saturante en fonction de la température
(Voir l'exemple 2.)

$\partial P/\partial T$ d'après le diagramme donne la possibilité de trouver suivant l'équation (VII.2) ΔH_{vap} ou ΔH_{subl} à une température (pression) donnée.

Si, en première approximation, on admet la constance de ΔH_{vap} (ΔH_{subl}), l'intégration de (VII.2) donne

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{vap}}{4{,}576T} + \text{const} \quad \text{ou} \quad \lg P = A - \frac{B}{t+273{,}2} \qquad \text{(VII.3)}$$

L'équation (VII.3) permet d'estimer l'ordre de grandeur de la pression de la vapeur à une température quelconque, car le diagramme dans les coordonnées $\lg P = \varphi(T^{-1})$ donne une droite dans un large intervalle de température * (fig. 54). Il en résulte que malgré la diminution de ΔH_{vap} avec l'augmentation de T (voir fig. 62,

* Ce n'est qu'à proximité du point critique que les points expérimentaux commencent à dévier quelque peu de la droite vers le bas. Toutefois, si le dessin est petit, la coïncidence des points avec la droite peut s'avérer illusoire, car sur l'axe d'ordonnées est portée une échelle logarithmique. En effet, la différence de 1 mm par exemple à l'échelle de 1 cm = 0,2 unité de $\lg P$ correspond à une erreur de 4,5 % dans la valeur de la pression de la vapeur.

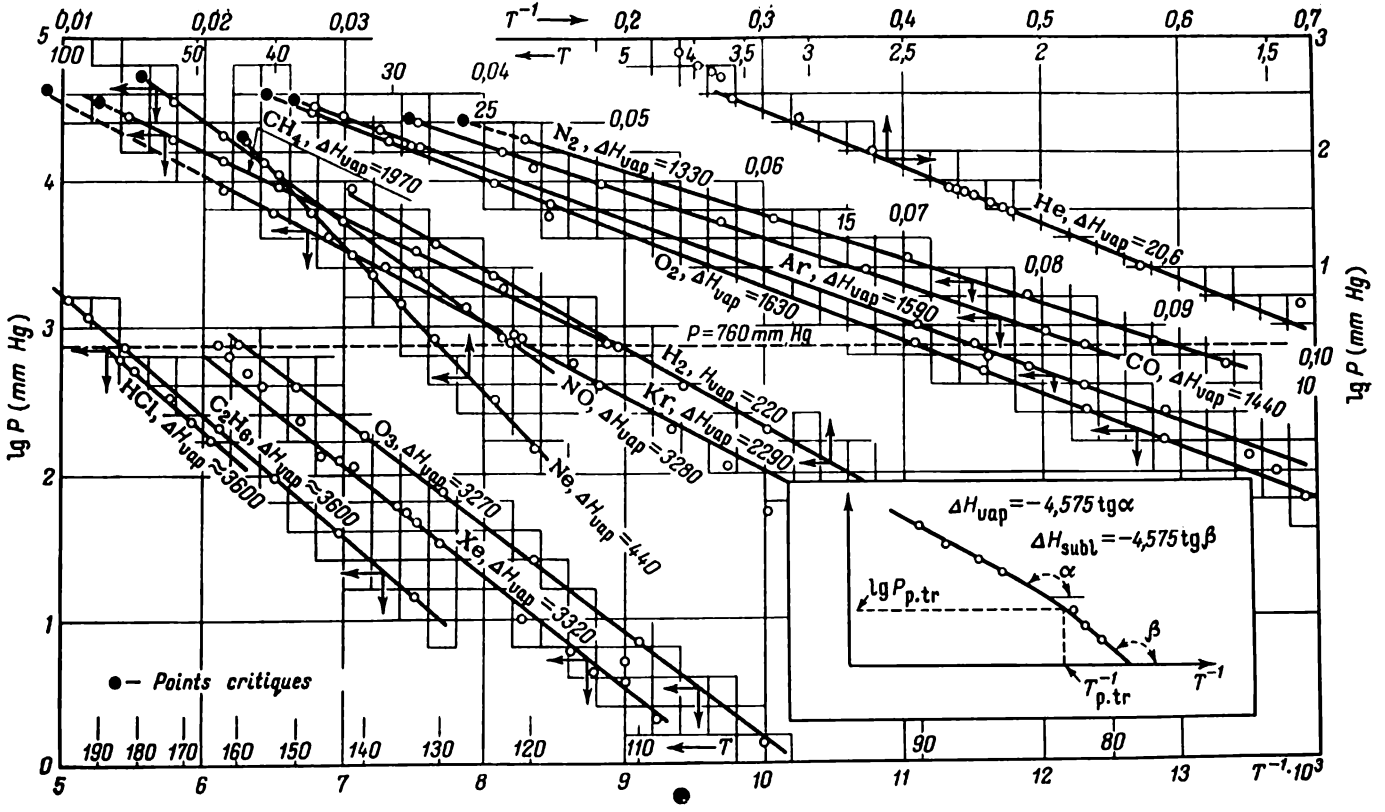


Fig. 54. Logarithme de la pression de la vapeur saturante d'un certain nombre de liquides en fonction de la valeur inverse de la température absolue.

Vérification des équations (VII,3) et (VII,4).

page 226), la pression de la vapeur peut être extrapolée d'après le diagramme, ainsi que (ce qui est le même) calculée d'après (VII.3) ou d'après l'équation

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{4{,}576} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad \text{(VII.4)}$$

C'est pourquoi, en général, ni le diagramme, ni les équations (VII.3) et (VII.4) ne permettent un calcul précis de ΔH_{vap}. En d'autres termes, on ne peut pas dire exactement à quelle température se rapporte la valeur de ΔH_{vap} évaluée soit d'après les équations, soit selon l'inclinaison de la droite $\lg P = \varphi (T^{-1})$ (fig. 54). La rectitude de la ligne et la constance apparente de ΔH_{vap} sont la conséquence de la diminution réelle de cette dernière, car la décroissance de ΔH_{vap} avec l'accroissement de la température et l'absence d'une grandeur caractérisant l'écart du comportement de la vapeur par rapport à celui du gaz parfait compensent approximativement le fait de négliger le volume de la phase liquide (comme aux hautes températures d'ébullition, la pression de la vapeur diffère peu de sa fugacité, c'est la décroissance de ΔH_{vap} qui a évidemment une importance fondamentale). Aux températures éloignées de la température critique, le numérateur et le dénominateur de (VII.2) se trouvent exagérés d'une manière à peu près identique, ce qui fait que des suppositions au fond inexactes influent peu sur le premier membre de cette équation. C'est pourquoi on peut considérer la grandeur ΔH_{vap} faisant partie des équations (VII.2 à 4) comme pratiquement égale à $(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p. éb. n}}$, chaleur de vaporisation au point d'ébullition normal (p.éb.n.). Les valeurs de ΔH_{vap} données sur la figure 54 et calculées d'après l'angle d'inclinaison des droites représentées sur le dessin sont proches de $(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p. éb. n}}$. Néanmoins, en vertu des suppositions faites lors de la déduction de (VII.4), les valeurs de ΔH_{vap} calculées d'après cette équation dépassent quelque peu les valeurs qu'on a obtenues par la méthode calorimétrique même à $P \leqslant 1$. Pour traduire de façon plus exacte la relation $P = \varphi (T)$ dans un large intervalle de température, au lieu de (VII.3) on se sert des équations de la forme:

$$\lg P = -A/T + B \lg T + CT + \ldots + \text{const} \qquad \text{(VII.5)}$$

On obtient ces dernières de (VII.2), en exprimant ΔH_{vap} comme des fonctions de la température, et en tenant compte réellement des erreurs liées au passage de (VII.1) à (VII.2) et (VII.3). Plus le nombre de termes dans l'équation (VII.5) est grand, plus le résultat sera exact. Le plus souvent on se limite à trois termes; l'équation

$$\lg P = -A/T + B \lg T + C$$

donne la dépendance examinée jusqu'à T_{cr} avec une erreur ne dépassant pas 3 % dans la plupart des cas, bien que l'on n'observe pas de

diminution linéaire de ΔH_{vap} avec T jusqu'à T_{cr} (voir fig. 62, page 226), et elle n'est qu'une base formelle de l'équation à trois termes (voir également les pages 457 et 552 pour les relations $P - T$).

Pour conclure, on donne l'équation empirique (d'interpolation) d'Antoine

$$\lg P = A - B/(C + t) \qquad \text{(VII.6)}$$

qui est commode non seulement pour le calcul de $P = \varphi(T)$, $\partial P/\partial T$, mais aussi pour celui de $T = \varphi(P)$ et $\partial T/\partial P$. Pour obtenir une précision maximale, il est utile de diviser tout le domaine de coexistence du liquide et de la vapeur en deux ou trois intervalles et de composer pour chacun d'eux l'équation (VII.6).

L'examen des méthodes de calcul de la pression de la vapeur saturante de différentes substances inorganiques et organiques est présenté dans le livre [B32].

Exemple 2. Evaluer à l'aide de la figure 53:

1) ΔH_{vap} pour l'eau à $P = 1$ et à P correspondant à $t_{éb} = 160$;

2) la variation de température d'ébullition de l'eau avec la pression à $t = 100$ (en degrés par 1 mm Hg).

Solution. 1. En traçant sur le dessin une tangente à la courbe *2*, on aura conformément à (VII.2) à $P = 1$ et $T = 373{,}2$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{3{,}7 \cdot 100}{13{,}8} = \frac{\Delta H_{vap} \cdot 760}{1{,}987 \cdot 373{,}2^2}$$

d'où $\Delta H_{vap} = 9790$ ou ou 543,8 cal/g.

Selon l'inclinaison de la tangente à la courbe *1* (au point où $t = 160$ et $P = 4700$ mm Hg), on trouve de façon analogue

$$\Delta H_{vap} = 1{,}987 \cdot 433{,}2^2 \cdot 6{,}8 \frac{1000}{6{,}0 \cdot 10 \cdot 4700} = 8992 \text{ ou } 499{,}1 \text{ cal/g}$$

Les résultats calculés se distinguent des résultats expérimentaux [D89] de 0,9 et 0,4 % respectivement.

2. En se servant de la ligne *3* (car elle a été tracée à l'échelle nécessaire), on détermine

$$\frac{\partial T}{\partial P} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{100{,}5 - 99{,}5}{774 - 746{,}5} = 0{,}0364 \text{ K/mm Hg}$$

Exemple 3. En mettant en jeu la méthode des moyennes (voir page 68), calculer (VII.3) pour le trichloréthylène si l'étude de la variation de P de la vapeur en fonction de t a donné les résultats suivants:

t	25,0	30,0	38,2	44,15	51,00	65,0	77,0	87,15
P, mm Hg . .	73	92	139	177	234	395	564	760

Solution. En recalculant les données mentionnées, conformément à l'équation (VII.3), en $\lg P$ et T^{-1}, on obtiendra

$T^{-1} \cdot 10^6$	3353	3298	3211	3152	3085	2957	2855	2775
$\lg P$ (mm Hg)	1,8633	1,9638	2,1430	2,2480	2,3692	2,5966	2,7513	2,8808

En sommant ces valeurs par quatre, on obtiendra $8{,}2181 = 4A + 0{,}013014B$ et $10.5979 = 4A + 0{,}011672B$, d'où $A = 7{,}8238$ et $B = -1773$.

Par conséquent, l'équation cherchée a la forme $\lg P$ (mm) $= 7{,}8238 - 1773/T$.

L'erreur moyenne du calcul d'après l'équation obtenue est égale à 3,6 %, ce qui démontre que les données expérimentales posées à la base des calculs étaient insuffisamment exactes.

Exemple 4. On a proposé d'exprimer la liaison de P avec t pour l'argon liquide par la relation (VII.5) de la forme suivante:

$$\lg P \text{ (mm Hg)} = -339{,}3/T + 1{,}75 \lg T - 0{,}006737T + 3{,}9506$$

Calculer ΔH_{vap} de l'argon à $T = 87{,}5$.

Solution. En dérivant l'équation $\lg P = \varphi(T)$ par rapport à T, on aura conformément à (VII.2):

$$\frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{339{,}3}{T^2} + \frac{1{,}75}{2{,}303T} - 0{,}006737 = \frac{\Delta H_{vap}}{4{,}576T^2}$$

ou

$$\Delta H_{vap} = 1552{,}3 + 3{,}477T - 0{,}03082T^2$$

d'où $(\Delta H_{vap})_{87{,}5} = 1620$.

La valeur approchée, évaluée d'après le diagramme (voir fig. 54, page 202), diffère de 1,85 %.

§ 2. MÉTHODES DE CALCUL COMPARATIF DE LA PRESSION DE LA VAPEUR SATURANTE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Les pressions de la vapeur des différentes substances diffèrent considérablement entre elles à la même température, mais toutes les courbes $P = \varphi(T)$ ont une allure identique. C'est pourquoi, si à l'aide d'une certaine méthode de construction on obtient pour un corps une ligne droite, les autres corps donnent généralement une relation $P - T$ quasi rectiligne. C'est donc sur cela que s'appuient les méthodes de calcul comparatif où la pression de la vapeur du corps donné est comparée à la pression de la vapeur du corps (*standard*) choisi pour la comparaison. Les méthodes du calcul donnant directement la valeur absolue de P sont plus exactes, mais l'on perd alors beaucoup de temps pour trouver les valeurs des coefficients de l'équation de calcul [du type (VII.5)] et pour déterminer à l'aide de cette équation $P = \varphi(T)$ et à plus forte raison $T = \varphi(P)$. Les méthodes de calcul comparatif donnent la possibilité d'évaluer les valeurs de P avec une précision suffisante pour la pratique à l'aide d'un nombre minimal de données de base. La fiabilité des résultats sera plus grande si l'on a choisi en qualité de corps standard un corps pareil au corps considéré, et si la relation $P = \varphi(T)$ pour celui-ci est connue avec une grande précision et dans un large intervalle de température.

Dans le texte qui suit, on expose quelques méthodes de calcul comparatif de la relation entre la température et la pression sur la courbe d'ébullition. Elles représentent toutes (excepté la première) des cas particuliers de la relation linéaire approximée de la forme

$$X_2 \approx AX_1 + B$$

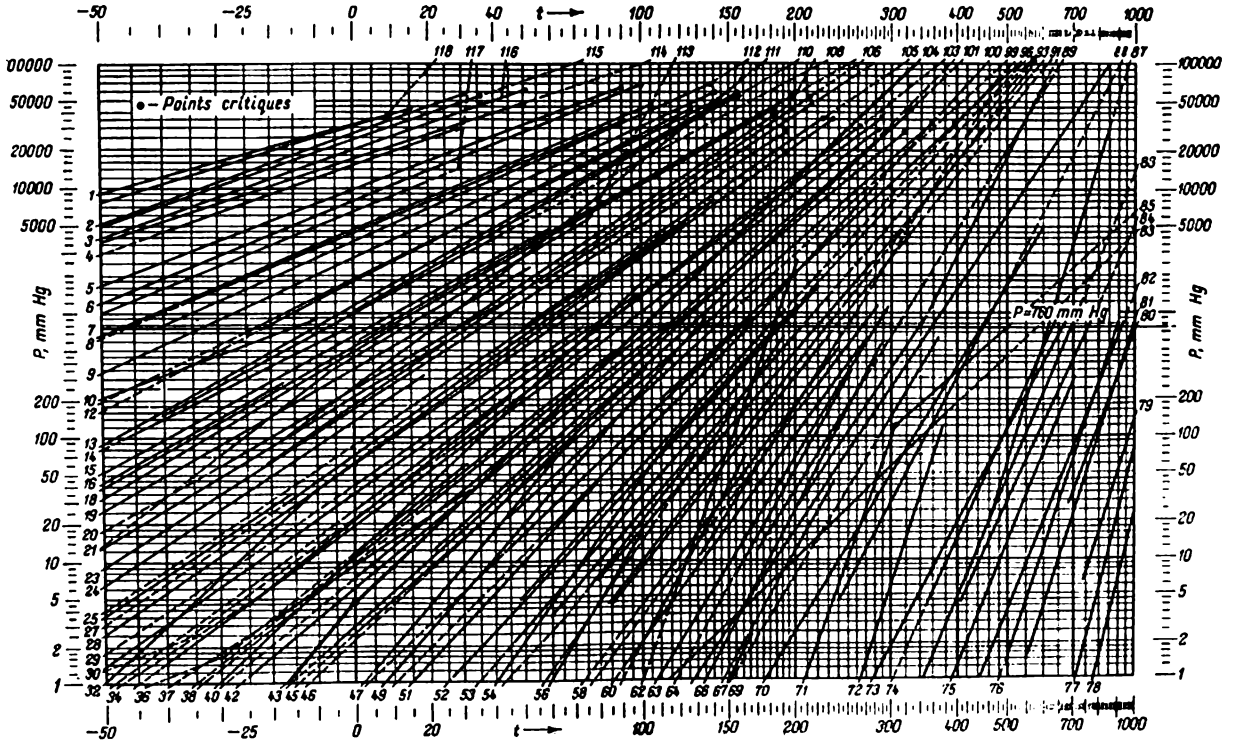


Fig. 55. Pression de la vapeur saturante d'un certain nombre de corps en fonction de la température (méthode de « redressement »).

Les lignes continues signifient la pression de la vapeur ; les nombres reliés à la ligne respective par le pointillé correspondent aux numéros des corps dans la liste ; une grande partie des lignes a été construite d'après les données [D5].

Acétate d'éthyle — 34
Acétylène — 3
Acide acétique — 101
Acide benzoïque — 95
Acide caprylique — 61
Acide formique — 38
Acroléine — 25
Alcool benzylique — 57
Alcool butylique — 47
Alcool méthylique — 106
Anthracène — 68
Anthraquinone — 69
Arsenic — 87
Arséniure d'hydrogène — 117

Benzène — 33
Brome — 28
Brome (c) — 32
Bromobenzène — 97
Bromonaphtalène — 60
o-Bromotoluène — 98
Bromure d'hydrogène — 5

Cadmium — 75
Césium — 73
m-Chloraniline — 93
Chlore — 9
Chlorobenzène — 45
Chloronaphtalène — 58
Chlorotrifluorométhane — 4
Chlorure d'aluminium (c) — 62
Chlorure d'ammonium (c) — 90
Chlorure de benzoyle — 53
Chlorure de bismuth — 88
Chlorure de cadmium — 80
Chlorure de cyanogène — 113
Chlorure de cyanogène (c) — 21
Chlorure d'hydrogène — 116
Chlorure de magnésium — 78
Chlorure de mercure — 66
Chlorure de méthyle — 11
Chlorure de nitrosyle — 108
Chlorure de plomb — 81
Cyanure d'hydrogène — 109

1,3-Dibromopropane — 50
2,3-Dibromopropène — 99
Dichlorométhane — 59
1,2-Dichlorotétrafluoroéthane — 15
Dichlorure d'étain — 74
Diméthyloxalate — 100
Dioxyde de carbone — 2
Dioxyde d'hydrogène — 51
Dioxyde de soufre — 13

Eau — 104
Eau (c) — 43
Essence de térébenthine — 48
Ethanol — 40
Ether méthylique — 12
Ether sulfurique — 23
Ethylène — 118

Fluorure de césium — 77
Fluorure d'hydrogène — 19
Formiate d'éthyle — 27

Glycol — 56

Hexanol-3 — 49
Hydrazine — 83
Hydroquinone — 64

Iode — 96
Iode (c) — 54
Iodobenzène — 52
Iodure d'éthyle — 29
Isobutane — 10
Isobutyrate d'éthyle — 102
Isopentane — 20
Isoprène — 22

Méthylamine — 110
Mercure — 65
Méthylmercaptan — 107
2-Méthylthiofène — 37
Mono-éthylaniline — 94

Naphtalène — 92
m-Nitraniline — 89
n-Nitraniline — 67
o-Nitraniline — 63
Nitrobenzène — 55

Octane — 44
Oxychlorure de phosphore — 39
Oxyde d'éthylène — 18
Oxysulfure de carbone — 7

Phénylchlorosilicone — 16
Phosgène — 17
Phosphure d'hydrogène — 114

Potassium — 84
Propène — 8
Propylamine — 10
Propylformiate — 103
Protoxyde d'azote — 115

Quinoléine — 91

Sélénium — 86
Séléniure d'hydrogène — 1
Sodium — 82
Soufre — 70
Sulfure d'antimoine — 79
Sulfure de carbone — 24
Sulfure d'éthyle — 35
Sulfure d'hydrogène — 6

Tellurate d'hydrogène — 14
Tétrachlorure de carbone — 30
Tétrachlorure d'étain — 42
Tétrachlorure de silicium — 26
Tétrachlorure de zirconium — 72
Tétranitrométhane — 46
Tétroxyde d'azote — 111
Toluène — 41
Trichloréthylène — 31
Trioxyde d'arsenic — 85
Trioxyde d'arsenic (c) — 71

Xénon — 1

Zinc — 76

servant d'exemple de la quatrième méthode du calcul comparatif [B31]; les températures d'ébullition (ou les pressions de la vapeur saturante) de deux corps (le corps 1 est standard) y sont comparées dans des échelles ordinaires ou des échelles fonctionnelles.

1. Méthode de redressement

En ordonnées on porte une échelle logarithmique des pressions, ensuite on trace de gauche à droite et de bas en haut à un angle

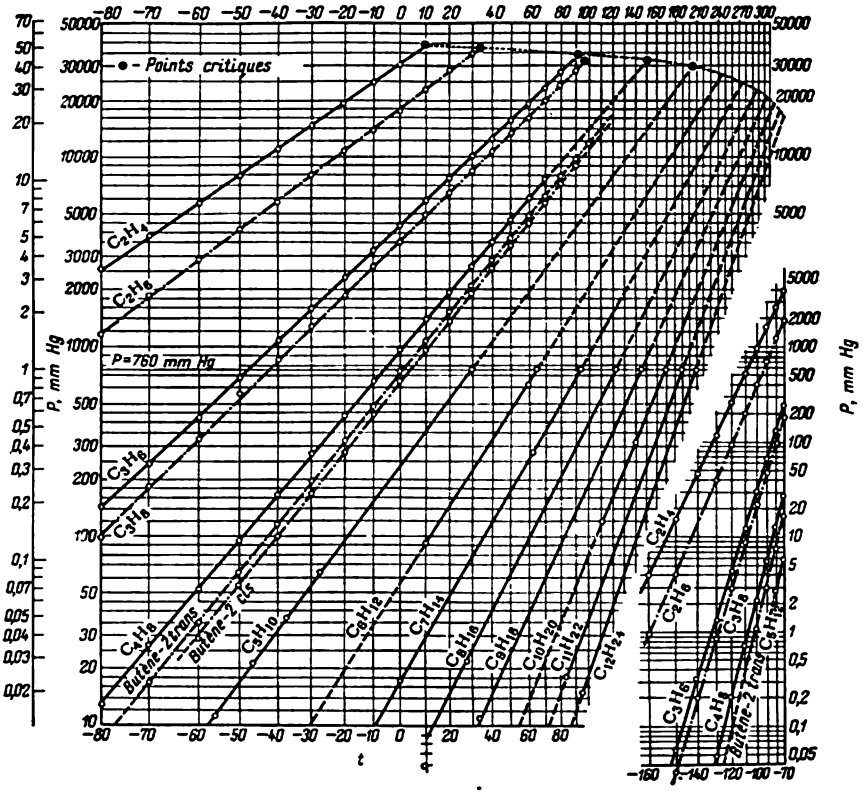


Fig. 56. Pression de la vapeur saturante de certains liquides en fonction de la température (méthode de « redressement »).

quelconque une droite qui devra servir à exprimer la variation de P de la vapeur en fonction de T du corps standard choisi. On choisit généralement l'eau en qualité de corps standard (pour des températures très hautes, le mercure et pour des températures basses, l'hydrocarbure bas-bouillant).

D'après la relation $P = \varphi(T)$ pour le corps standard on construit l'échelle des températures. Si l'on porte ensuite sur le diagramme la relation $P = \varphi(T)$ pour les autres corps, on obtiendra, comme le montre la figure 55, des droites.

Pour les corps d'un groupe (hydrocarbures, alcools, métaux, etc.) les droites convergent à peu près vers un même point (fig. 56), ce qui permet de construire une droite pour un corps quelconque de la série homologue considérée d'après une valeur expérimentale. En même temps, le diagramme doit être construit d'après un des homologues « moyens », afin que dans le cas d'homologues « extrêmes », c'est-à-dire d'homologues à point d'ébullition très élevé et bas-bouillants, la courbure croissante des droites aux extrémités (convexité vers la ligne du corps standard) soit relativement petite.

Exemple 5. Les pressions de la vapeur de HI (l) à 0 °C et à 50 °C sont respectivement égales à 3,70 et 13,9 atm. Déterminer $t_{\text{p.éb.n}}$ et P à $t = 30$ et 100.

Solution. Ayant appliqué sur le diagramme $P = \varphi(t)$ (voir fig. 55) un papier calque et réuni les points indiqués, on obtient respectivement : $t_{\text{p.éb.n}} = -37$ et $P = 8{,}7$ et 35 au lieu de $-35{,}5$; 8,65 et 37,0 respectivement ([D5], 5, 385).

2. Méthode de comparaison des points d'ébullition du corps considéré et du corps standard aux mêmes pressions de vapeurs

Après avoir écrit (VII.2) pour deux corps et divisé une équation par l'autre, la relation

$$\frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1/T_1^2}{(\Delta H_{\text{vap}})_2/T_2^2}$$

étant constante, on trouvera après l'intégration

$$T_2 = \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1/T_1^2}{(\Delta H_{\text{vap}})_2/T_2^2}\, T_1 + \text{const} = AT_1 + B \quad (\text{sous } P_2 = P_1) \qquad \text{(VII.7)}$$

où A et B sont des constantes individuelles.

En portant sur l'un des axes t_1, et sur l'autre t_2, on obtiendra sous $P_2 = P_1$ une droite conformément à (VII.7). Chacune des droites lie les températures auxquelles le corps considéré et le corps standard (1) ont une pression de vapeur identique (fig. 57). Pour se servir du diagramme obtenu de cette façon, il faudra disposer du tableau ou du diagramme de la pression de vapeur du corps standard (pour plus de commodité ces données sont exposées sur le même dessin).

Exemple 6. Construire le diagramme $t = \varphi(t_{H_2O})$ sous $P = P_{H_2O}$ pour la méthylaniline et déterminer la pression de la vapeur saturante à $t = 140$ et la température d'ébullition sous $P = 7{,}6$ mm Hg, si la méthylaniline a $t_{\text{p.éb.n}} = 195{,}7$ et si à $t = 100$ elle a une pression de vapeur de 31,5 mm Hg.

Solution. Aux pressions de 760 et 31,5 mm Hg les points d'ébullition de l'eau sont respectivement égaux à 100 et 29,8 °C ([D5], 5, 364). A partir de deux points dans les coordonnées $t = \varphi(t_{H_2O})$ (sous $P = P_{H_2O}$) construire une droite à l'aide

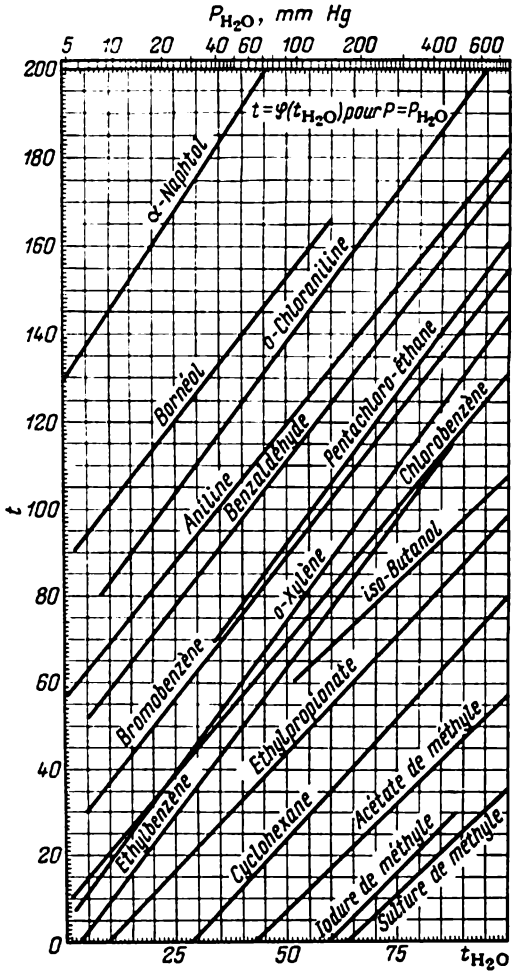


Fig. 57. Relation entre les températures d'ébullition de l'eau et de certains liquides à la même pression.
Diagramme d'après l'équation (VII.7). (Voir l'exemple

de laquelle on évalue qu'à $t = 140$ $t_{H_2O} = 59{,}5$ et $P_{H_2O} = P = 146$ mm Hg ([D5], 5, 364). Sous $P = 7{,}6$ mm Hg $t = 7$ (*ibidem*) et d'après le diagramme $t = 68$.

La solution de l'exemple à l'aide de la figure 57 nous dispense d'avoir recours à un aide-mémoire.

Les valeurs calculées sont proches des données expérimentales: 147,6 mm Hg et 70 °C ([D5], 5, 379]. Le problème posé peut être aussi résolu d'une manière analytique, d'après l'équation (VII.7).

3. Méthode de comparaison de la pression de vapeurs des différents corps à la même température d'ébullition

Après avoir écrit (VII.2) pour deux corps et divisé une équation par l'autre, la relation $(\Delta H_{\text{vap}})_2/(\Delta H_{\text{vap}})_1$ étant constante, on obtiendra après intégration

$$\ln P_2 = [(\Delta H_{\text{vap}})_2/(\Delta H_{\text{vap}})_1] \ln P_1 + \text{const}$$

ou

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \text{ (à } t_2 = t_1) \qquad \text{(VII.8)}$$

où A et B sont des constantes individuelles.

La relation linéaire $\lg P_2 = \varphi(\lg P_1)$ (fig. 58) correspond à l'équation calculée. Pour plus de commodité, l'on a porté sur le même dessin les températures d'ébullition du corps standard qui sont nécessaires pour les calculs. Cette méthode fut proposée par V. Kiréev (1931), et plus tard par D. Othmer (1940); elle est préférable à la précédente, car elle offre une conclusion plus rigoureuse, souvent plus d'exactitude et donne la possibilité de déterminer $(\Delta H_{\text{vap}})_2$ du corps considéré par une simple multiplication de l'angle d'inclinaison de la droite par $(\Delta H_{\text{vap}})_1$. Toutefois, cette méthode, de même que la précédente, n'est exacte qu'aux températures éloignées de la température critique: aux températures élevées la relation $(\Delta H_{\text{vap}})_2/(\Delta H_{\text{vap}})_1$ $\left[\text{ou respectivement } \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_2/T_2^2}{(\Delta H_{\text{vap}})_1/T_1^2}\right]$ tend vers zéro ou vers l'infini.

La méthode de Kiréev peut être aussi appliquée à d'autres fins, surtout pour le calcul de la pression de vapeur au-dessus de la solution. On peut, pour ceci, utiliser un diagramme sur lequel on porte en abscisses la pression de vapeur du corps standard (par exemple de l'eau) et en ordonnées, la pression des vapeurs au-dessus de la solution. Les droites représenteront les solutions de concentrations différentes.

Exemple 7. La relation entre ΔH_{vap} de l'eau et t est définie par les données suivantes:

t	20	40	60	80	100
ΔH_{vap}	10 550	10 350	10 140	9 925	9 700

Calculer à l'aide de (VII.8) ΔH_{vap} de l'alcool éthylique dans l'intervalle de 0 à 100 °C (tous les 20°). Les données nécessaires pour la solution figurent dans l'aide-mémoire. Comparer les résultats avec les données expérimentales ([D5], 7, 331).

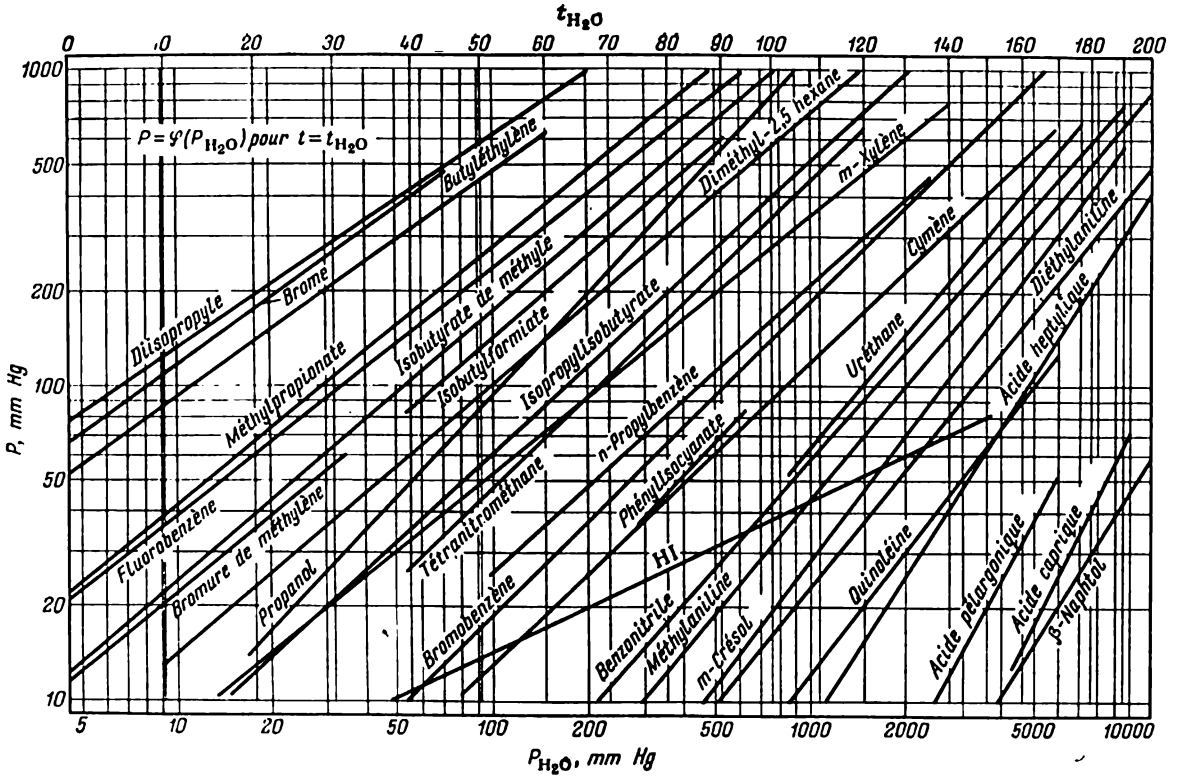


Fig. 58. Interrelation des pressions de la vapeur d'eau saturante et de certains liquides à la même température.

Diagramme d'après l'équation (VII.8). (Voir l'exemple 7.)

Solution. Après avoir appliqué un papier calque sur la figure 58, construire en vertu de la relation $P_{H_2O} = \varphi(T)$ ([D5], 5, 371) la droite $\lg P_{C_2H_5OH} = \varphi(\lg P_{H_2O})$, dont l'inclinaison relativement à l'inclinaison de la droite représentant l'eau est égale à 0,97. Le produit de $(\Delta H_{vap})_{H_2O}$ par cette valeur donne les valeurs de $(\Delta H_{vap})_{C_2H_5OH}$, qui figurent ci-dessous avec les données expérimentales:

t	20	40	60	80	100
(ΔH_{vap}) C_2H_5OH calculées . .	10 230	10 040	9 840	9 630	9 410
expérimentales	10 010	9 910	9 680	9 350	9 080

Les écarts des résultats calculés par rapport aux résultats expérimentaux se trouvent dans les limites de l'erreur des observations (erreur moyenne de 2,1 %).

4. Méthode de comparaison de la pression des vapeurs des différents corps aux températures d'ébullition réduites égales

Plus la différence des températures critiques des corps comparés est grande (c'est-à-dire que plus la composition, la structure et la volatilité diffèrent), plus basse est la température pour laquelle l'équation (VII.8) devient inutilisable.

On peut toutefois comparer la pression des vapeurs non pas aux températures égales, mais aux températures réduites égales, c'est-à-dire réaliser le calcul d'après l'équation

$$\ln P_2 = \frac{(\Delta H_{vap})_2/(T_{cr})_2}{(\Delta H_{vap})_1/(T_{cr})_1} \ln P_1 + \text{const}$$

ou

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \text{ (pour } \tau_1 = \tau_2) \qquad \text{(VII.9)}$$

où A et B sont des constantes individuelles. On obtient ainsi des résultats relativement exacts jusqu'à la température critique. La figure 59 illustre le diagramme composé d'après l'équation (VII.9). L'eau a été choisie en qualité de corps standard.

Exemple 8. Calculer la pression de la vapeur saturante de l'ammoniac à $t = 31$. Pour la solution du problème, on se servira de l'*Appendice 9*, de la relation $P_{H_2O} = \varphi(T)$ ([D5], 5, 390) et de la valeur $(P_{NH_3})_{t=-30} = 1{,}18$.

Solution. Construire le diagramme dans les coordonnées $\lg P_{NH_3} = \varphi(\lg P_{H_2O})$ (pour $\tau_{NH_3} = \tau_{H_2O}$), porter sur ce diagramme deux points: 1) $\tau = (-30 + 273{,}2)/405{,}5 = 0{,}60$ et $P = 1{,}18$ et 2) $\tau = 1$ et $P = P_{cr} = 111{,}3$ (voir fig. 59). En reliant ces points par une droite, on estime par interpolation que la pression pour $\tau = (31 + 273{,}2)/405{,}5$ est égale à 11,8 atm ; cette valeur coïncide pratiquement avec la valeur expérimentale (11,858) ([D5], 5, 391).

§ 3. ÉTAT CRITIQUE

Au fur et à mesure que l'on se déplace le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur dans le domaine des températures et des pressions élevées, la différence entre les propriétés des phases coexistantes diminue et au *point critique* elle disparaît.

D. Mendéléev (1860) a mentionné l'existence d'une température à laquelle la différence entre le liquide et la vapeur disparaît.

Au point critique (point K sur la figure 50, page 197) la courbe $P = \varphi(T)$ se rompt. Cette circonstance est confirmée par l'analyse

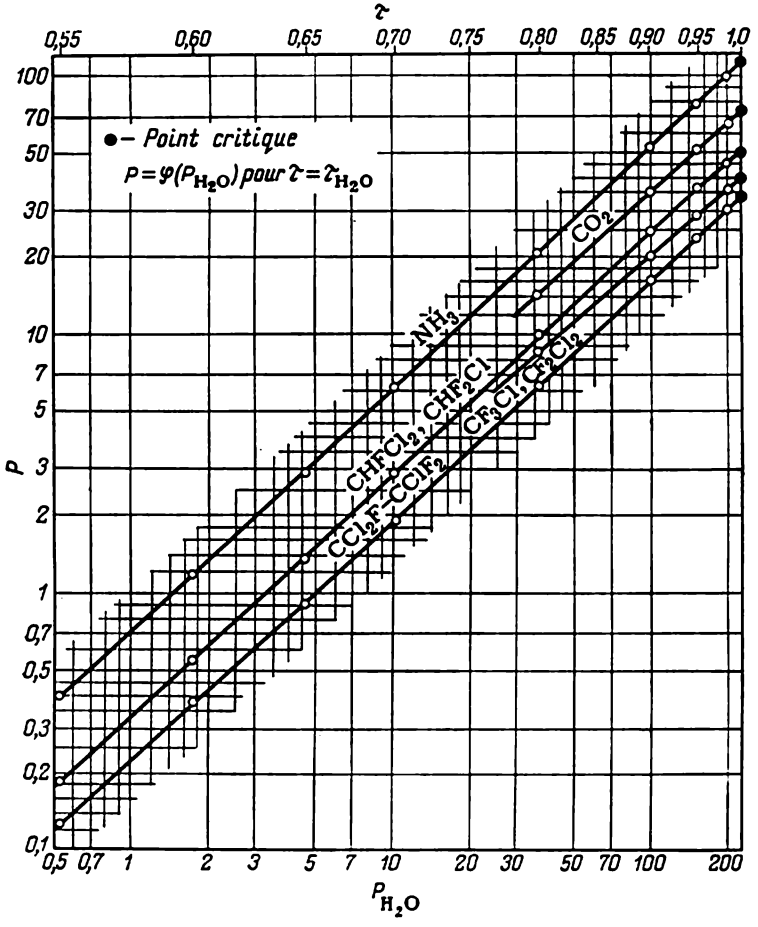


Fig. 59. Relation entre la pression de la vapeur d'eau saturante et de certains liquides.

Diagramme d'après l'équation (VII.9). (Voir l'exemple 8.)

de (VII.1); la substitution des valeurs $T = T_{cr}$, $H^g = H^l$ et $V^g = V^l$ dans (VII.1) transforme son deuxième membre en une incertitude, ce qui signifie la rupture de la courbe.

Contrairement aux autres points de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, au point critique toutes les propriétés thermodynamiques

des phases coexistantes deviennent identiques; du moment qu'en ce point une contrainte supplémentaire est imposée au système (l'identité des propriétés du liquide et de la vapeur), le nombre de degrés de liberté y est $f = 0$.

On dit parfois que la zone se trouvant à gauche de l'isotherme $T = T_{cr}$ (voir fig. 51, page 197) correspond à l'état de vapeur. La zone se trouvant à droite de l'isotherme correspond à l'état gazeux. Toutefois, rien ne nous incite à faire cette division et elle semble fort peu indiquée. Au fond, les termes « vapeur » et « gaz » peuvent être considérés comme des synonymes. Contrairement au gaz, la vapeur est condensée lors d'une compression isothermique, mais cela ne veut pas dire qu'il existe une différence radicale entre leurs propriétés. Cette délimitation artificielle qui ne concerne pas les propriétés du système, mais son comportement dans certaines conditions déterminées, présente encore un inconvénient. En voici un exemple. A $T < (T_{cr})_{CO_2}$ il est sans doute peu rationnel d'appeler le bioxyde de carbone vapeur carbonique, et la vapeur d'eau surchauffée au-dessus de $(T_{cr})_{H_2O}$ gaz bleu. Le terme *vapeur surchauffée*, se rapportant au domaine qui se trouve sous la courbe $P = \varphi(T)$, ne peut susciter de pareils malentendus, car il rend compte de la possibilité de condensation de la vapeur au moyen du refroidissement isobare.

La présence d'une température au-dessus de laquelle la division en phases liquide et gazeuse ne se produit sous aucune pression, c'est-à-dire que la coexistence de ces phases devient impossible, est tout à fait normale, car le liquide et la vapeur aux températures voisines de la température critique ne diffèrent l'un de l'autre que par le degré plus ou moins grand de l'interaction des particules. C'est pourquoi la réalisation de la transformation continue du liquide en vapeur et de la vapeur en liquide devient possible. Il faut pour ceci choisir des valeurs de P et T telles que l'on puisse contourner le point critique, c'est-à-dire passer d'une façon homogène de la vapeur au liquide. Les figures 50 (page 197) et 60 (transformation *abcd*) illustrent cette transformation. Lors du changement d'état du liquide le long du trajet contournant la courbe d'équilibre, qui confine le domaine homogène AKB, le système sera toujours homogène et l'on ne pourra pas indiquer le moment de transformation de la vapeur (champ blanc) en liquide (champ noir).

Contrairement à la phase liquide, la phase cristalline peut coexister avec la phase gazeuse à des températures élevées (aussi bien qu'au-dessous du point triple). Toutefois, la transformation du gaz en cristal à $T > T_{cr}$ n'est réalisable qu'à des pressions très hautes (voir fig. 51, page 197), car l'intervalle de température entre le point triple et le point critique est grand, et la courbe de fusion a une inclinaison presque nulle. C'est pourquoi si la transformation de la vapeur en état cristallin a lieu à $T > T_{cr}$, il pourra se former une

modification du corps cristallin, qui se distingue de la modification stable à une température inférieure à celle du point triple. Il convient de tenir compte aussi du fait suivant : l'augmentation pronon-

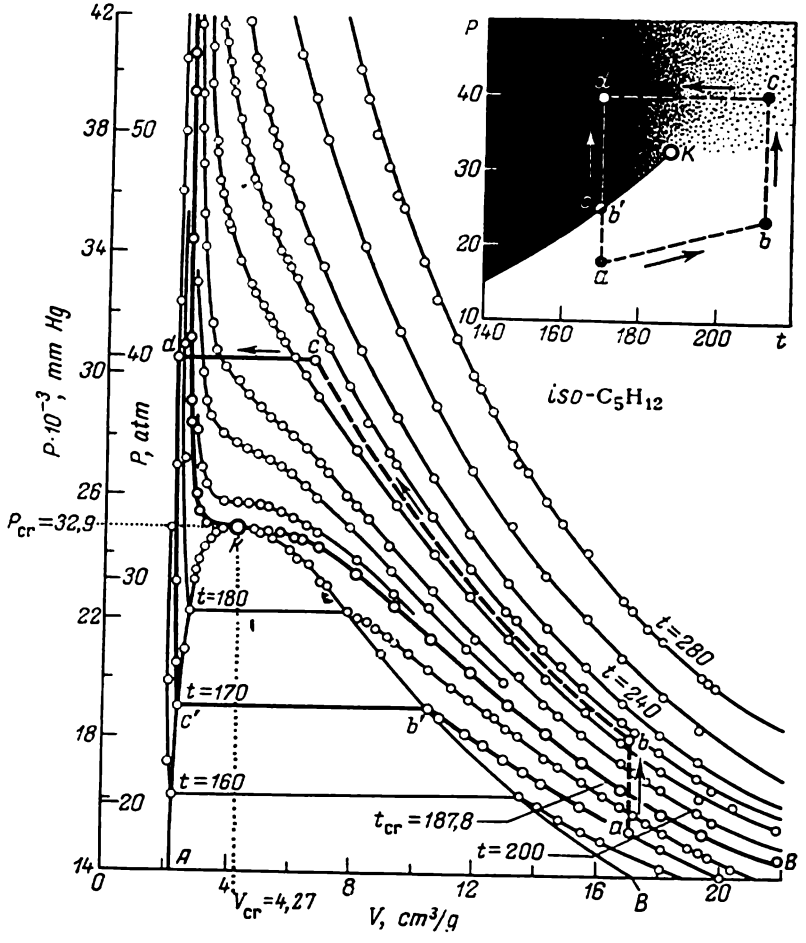


Fig. 60. Passages hétérogène (*a* — *b'* — *c'* — *d*) et homogène (*a* — *b* — *c* — *d*) de la vapeur au liquide.
(Voir la figure 50*D*).

cée de la viscosité peut aboutir à un ralentissement des transformations provoquant la cristallisation tel que le durcissement n'aura pas lieu à une pression d'équilibre.

Paramètres critiques

Les coordonnées du point critique sont déterminées par les équations

$$(\partial P/\partial V)_{T_{cr}} = 0 \qquad \text{(VII.10)}$$

$$(\partial^2 P/\partial V^2)_{T_{cr}} = 0 \qquad \text{(VII.11)}$$

exprimant les conditions d'inflexion de l'isotherme critique (voir fig. 60). C'est pourquoi les paramètres critiques peuvent être calculés par une résolution commune de l'équation d'état, valable aussi bien pour le liquide que pour le gaz (par exemple, l'équation de Van der Waals), avec les équations (VII.10) et (VII.11) *.

Les paramètres P_{cr} et T_{cr} sont facilement déterminés expérimentalement ; l'une de ces grandeurs peut être calculée à l'aide de l'autre (analytiquement ou graphiquement) si la relation $P = \varphi(T)$ est connue jusqu'au point critique. Les données numériques abondantes concernant les températures critiques ont été fournies pour la première fois par M. Avénarius et ses disciples A. Nadejdine, V. Zaïontchevski et autres (1875 à 1887). Des œuvres importantes consacrées aux phénomènes critiques ont vu le jour grâce au travail de A. Stolétov (1892, 1894).

Le volume critique ne peut être déterminé exactement, car à $T = T_{cr}$ et $P = P_{cr}$ des variations infinitésimales de pression aboutissent à des changements considérables de volume. En effet, il découle de (VII.10) que $(\partial V/\partial P)_{T_{cr}} = -\infty$, c'est-à-dire que la densité de la substance au point critique dépend dans une large mesure de la pression. Le phénomène de trouble de la substance au voisinage du point critique (« opalescence critique ») est dû à la perte de l'homogénéité du système par suite de la fluctuation de la densité. Dans ses œuvres, V. Sémentchenko a démontré que de semblables fluctuations des différentes propriétés sont également observées aux températures plus éloignées de la température critique. Il a aussi élaboré la théorie qui considérait les transformations de phase dans le domaine critique comme des transformations de phase de deuxième ordre (voir page 239).

Généralement V_{cr} est déterminé à partir de la *règle du diamètre rectiligne* : si l'on calcule pour chaque température la demi-somme de ρ^g et ρ^l et si l'on construit le diagramme $^1/_2(\rho^l + \rho^g) = \varphi(T)$, on

* On peut aussi résoudre le problème opposé, c'est-à-dire calculer à l'aide de l'équation d'état $\varphi(P, V, T, a, b, c) = 0$ et des équations (VII.10) et (VII.11) les constantes de l'équation d'état a, b et c. Cette dernière prendra alors la forme $\varphi(P, V, T, P_{cr}, V_{cr}, T_{cr}) = 0$ ou bien du moment que P et P_{cr}, V et V_{cr}, T et T_{cr} ont respectivement une même dimension

$$\varphi(P/P_{cr}, V/V_{cr}, T/T_{cr}) = 0 \quad \text{ou} \quad \varphi(\pi, \delta, \tau) = 0$$

C'est ainsi qu'est confirmée la présence de l'*équation d'état réduite* qui se trouve à la base de la loi des états correspondants examinée au cours de l'exposition de la méthode généralisée de calcul de certaines propriétés des gaz et des liquides.

obtient une droite dont le prolongement jusqu'à $T = T_{cr}$ donne la valeur de ρ_{cr} (fig. 61). Cette règle approchée peut être déduite de (VI.19), comme le démontrait A. Batchinski.

On peut voir sur la figure 61 que si le volume du mélange du liquide et de la vapeur saturante (vapeur *humide* ou *mouillée*) est inférieur au volume critique (point *a*), c'est-à-dire si $\rho > \rho_{cr}$, la condensation totale (au point *e*) a lieu lors du chauffage isochore du mélange

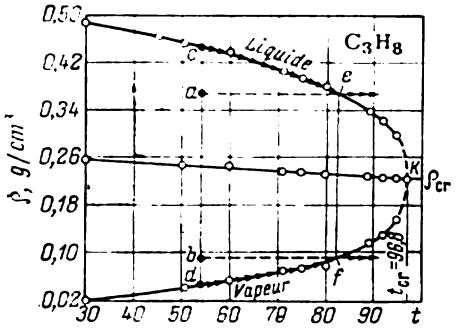


Fig. 61. Densité du liquide bouillant et de la vapeur saturante sèche. (Règle du diamètre rectiligne). (Voir l'exemple 10.)

(ligne *ae*). Si par contre $V > V_{cr}$ ($\rho < \rho_{cr}$), le chauffage isochore (ligne *bf*) conduit à la vaporisation totale (au point *f*). Dans le premier cas, il y a dans le mélange beaucoup de liquide et c'est pourquoi l'augmentation de son volume (le long de la courbe *ce*) dépasse la diminution de son volume résultant de la vaporisation. De ce fait, la limite interphase liquide-vapeur s'élève et, en fin de compte, le récipient se trouve rempli par le liquide. Lorsqu'il y a beaucoup de vapeur dans le mélange, la tendance à la vaporisation s'avère prédominante et au cours du chauffage le *degré de siccité* de la vapeur (c'est-à-dire sa fraction pondérale dans le mélange avec le liquide) augmentera ; c'est pourquoi la limite interphase se déplacera vers le bas et au point *f* elle atteindra le fond du récipient, c'est-à-dire que tout l'espace sera occupé par la vapeur saturante sèche. Ce n'est qu'à $V = V_{cr}$ que commence l'homogénéisation à $t = t_{cr}$ ($P = P_{cr}$).

La relation entre les quantités de vapeur et de liquide à chaque stade de la transformation examinée est déterminée par la *loi du levier* (*règle des segments* ou *règle des centres de gravité*). Ainsi, dans le mélange correspondant au point *a*

$$\frac{\text{quantité de liquide}}{\text{quantité de vapeur}} = \frac{ad}{ca}$$

Cette règle * est largement utilisée pour la composition des bilans pondéraux dans différents systèmes hétérogènes à un et à plusieurs constituants (voir ch. IX à XI).

* Voir sa démonstration au ch. X, page 311.

De cette manière, si la relation entre la masse du liquide et le volume de l'appareil est inférieure à la densité critique, la vaporisation aura lieu à $t < t_{cr}$. Par conséquent, pour la détermination expérimentale de t_{cr} et P_{cr} la quantité relative de liquide a une importance considérable.

Les valeurs de t_{cr} et P_{cr} pour une série de substances sont présentées dans l'*Appendice 9*.

Pour le calcul des paramètres critiques, on recommande un grand nombre d'équations empiriques et semi-empiriques. On examine ci-dessous la méthode proposée par A. Lydersen (1955) qui a évalué les relations approchées

$$T_{\text{p.éb.n}}/T_{cr} = 0{,}567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2 \qquad \text{(VII.12)}$$

$$P_{cr} = M/(\sum \Delta_P + 0{,}34)^2 \qquad \text{(VII.13)}$$

$$V_{cr} = 40 + \sum \Delta_V \qquad \text{(VII.14)}$$

où $\Sigma\Delta_T$, $\Sigma\Delta_P$ et $\Sigma\Delta_V$ sont calculés par sommation des composantes additives présentées dans le *Tableau 8* *; M est la masse moléculaire de la substance.

Tableau 8

Composantes Δ_T, Δ_P, Δ_V pour le calcul des paramètres critiques d'après les équations (VII.12), (VII.13) et (VII.14) *

Atomes, groupes, liaisons	Δ_T	Δ_P	Δ_V	Atomes, groupes, liaisons	Δ_T	Δ_P	Δ_V
B	(0,03)			—CH(|)—	0,012	0,210	51
Br	0,010	(0,50)	(70)	—CH(|)— (dans le noyau)	0,012	0,192	46
—C(|)—	0,00	0,210	41	≡CH(|)	0,018	0,198	45
—C(|)— (dans le noyau)	(—0,007)	(0,154)	(31)	=CH(|) (dans le noyau)	0,011	0,154	37
=C(|)—	0,0	0,198	36	≡CH	0,005	0,153	(36)
=C(|)— (dans le noyau)	0,011	0,154	36	—CH_2—	0,020	0,227	55
=C=	0,0	0,198	36	—CH_2— (dans le noyau)	0,013	0,184	44,5
=C= (dans le noyau)	0,011	0,154	36	=CH_2	0,018	0,198	45
≡C—	0,005	0,153	(36)	—CH_3	0,020	0,227	55
				—CN	(0,060)	(0,36)	(80)

* Les composantes pour l'hydrogène ne sont pas prises en considération.

Suite

Atomes, groupes, liaisons	Δ_T	Δ_P	Δ_V	Atomes, groupes, liaisons	Δ_T	Δ_P	Δ_V
$-\overset{\vert}{C}=O$	0,040	0,29	60	$-\overset{\vert}{N}H$ (dans le noyau)	(0,024)	(0,09)	(27)
$-\overset{\vert}{C}=O$ (dans le noyau)	(0,033)	(0,2)	(50)	$-NH_2$	0,031	0,095	28
				NO_2	(0,055)	(0,42)	(78)
$H\overset{\vert}{C}=O$ (aldéhydes)	0,048	(0,33)	73	$-O-$	0,021	0,16	20
				$-O-$ (dans le noyau)	(0,014)	(0,12)	(8)
$-COOH$ (acides)	0,085	(0,4)	80	$-OH$ (alcools)	0,082	0,06	(18)
$-COO-$ (esters)	0,047	0,47	80	$-OH$ (phénols)	0,031	(−0,02)	(3)
Cl	0,017	0,320	49	$=O$ (excepté les cas mentionnés ci-dessus)	(0,02)	(0,12)	(11)
F	0,018	0,224	18				
I	0,012	(0,83)	(95)	$-S-$	0,015	0,27	55
$-\overset{\vert}{N}-$	0,014	0,17	(42)	$-S-$ (dans le noyau)	(0,008)	(0,24)	(45)
$-\overset{\vert}{N}-$ (dans le noyau)	(0,007)	(0,13)	(32)	$=S$	(0,003)	0,24	(47)
				$-SH$	0,015	(0,27)	55
$-\overset{\vert}{N}H$	0,031	0,135	(37)	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{Si}}-$	0,03	0,54	

* Les atomes et les groupes ont les liaisons mentionnées avec les atomes inhomogènes. Les valeurs entre parenthèses ont été évaluées d'après un nombre limité de données expérimentales. Le constituant cyclique $\overset{\vee}{\underset{\vert}{C}}-H$, commun pour deux noyaux saturés, a une valeur $\Delta_T = 0{,}064$.

Exemple 9. Calculer à partir de (VI.19) la relation entre les paramètres critiques et les constantes a, b et R.

Solution. En combinant les équations (VII.10) et (VII.11) avec (VI.19), on aura

$$-RT_{cr}/(V_{cr} - b)^2 + 2a/V_{cr}^3 = 0$$

et

$$2RT_{cr}/(V_{cr} - b)^3 - 6a/V_{cr} = 0$$

La solution commune de ces équations avec (VII.11) donne

$$P_{cr} = a/27b^2 \text{ et } T_{cr} = 8a/27Rb$$

En portant les valeurs de P_{cr} et T_{cr} dans (VII.11), on trouve $V_{cr} = 3b$.

Exemple 10. Pour le propane à $t = 30$ $\rho^l = 0{,}4858$ et $\rho^g = 0{,}0200$; à $t = 80$ $\rho^l = 0{,}3760$ et $\rho^g = 0{,}0832$. Calculer ρ_{cr} en utilisant la valeur de t_{cr}

présentée dans l'*Appendice* 9. Comparer le résultat de la solution avec la figure 61 (voir page 218).

Solution. Conformément à la règle du diamètre rectiligne $(\rho^g + \rho^l)/2 = \rho + kt$ ou bien pour les données mentionnées dans l'énoncé du problème $0{,}2529 = \rho_{t=30} + k \cdot 30$ et $0{,}2296 = \rho_{t=80} + k \cdot 80$, d'où $k = -0{,}0_3466$ et $\rho_{t=0} = 0{,}2669$. Au point critique où $\rho^g = \rho^l = \rho_{cr}$, l'équation figurant ci-dessus prendra la forme $\rho_{cr} = \rho_{t=0} + kt_{cr}$ ou $\rho_{cr} = 0{,}2669 - 0{,}0_3466 \cdot 96{,}8 = 0{,}2218$ et $V_{cr} = 4{,}51$ (selon les données expérimentales, 4,43).

Exemple 11. Déterminer à l'aide des équations (VII.12 à 14) les paramètres critiques de l'éther sulfurique ($t_{p.éb.n.} = 34{,}6$). Comparer les résultats obtenus avec les valeurs les plus sûres figurant dans le *Tableau 8*.

Solution. Conformément aux équations (VII.12 à 14) et aux données figurant dans le *Tableau 8*, on calcule

$$307{,}8/T_{cr} = 0{,}567 + 2 \cdot 0{,}020 + 2 \cdot 0{,}020 + 0{,}021 = 0{,}668$$

$$P_{cr} = 74{,}12 : (2 \cdot 0{,}227 + 2 \cdot 0{,}227 + 0{,}16 + 0{,}34)^2$$

$$V_{cr} = 40 + 2 \cdot 55 + 2 \cdot 55 + 20$$

De là $T_{cr} = 460{,}8$; $P_{cr} = 37{,}4$ et $V_{cr} = 280$, ce qui diffère des valeurs les plus authentiques respectivement de 5,4 degrés (1,2 %), de 1,8 atmosphère (5,0 %) et de 0 cm³ (0,0 %).

§ 4. CAPACITÉS CALORIFIQUES DES PHASES COEXISTANTES ET CHALEURS DES TRANSFORMATIONS DE PHASE

1. Capacité calorifique des phases coexistantes

Conformément à (IV.22), la dépense de chaleur pour le chauffage de 1 mole de phase en équilibre avec une autre phase (liquide bouillant, vapeur saturante sèche, cristal en fusion, etc.) est déterminée par la grandeur

$$\delta Q = T\,dS = C_{éq}dT \qquad \text{(VII.15)}$$

Le déplacement le long de la courbe d'équilibre des phases étant accompagné du changement de P et de T, la capacité calorifique de la phase d'équilibre correspondante $C_{éq}$ se distinguera de C_P et de C_V. Il est vrai que pour les corps solides et pour les liquides $C_{éq} \approx C_P$ aux températures suffisamment éloignées de la température critique, mais pour la vapeur saturante sèche les deux quantités peuvent en général différer considérablement l'une de l'autre.

Examinons le déplacement infinitésimal le long de la courbe d'équilibre de deux phases (par exemple, le long de la courbe OK sur la figure 50, B page 197). Pour la détermination de $C_{éq}$, comme il découle de (VII.15), on calculera la variation d'entropie dans cette transformation; conformément aux équations (IV.19) et (IV.21) cette variation sera égale à

$$dS = (C_P/T)dT - (\partial V/\partial T)_P dP \qquad \text{(VII.16)}$$

d'où en rapport avec (VII.15)

$$\delta Q = C_{\text{éq}}\, dT = C_P\, dT - T\,(\partial V/\partial T)_P\, dP \qquad \text{(VII.17)}$$

par conséquent

$$C_{\text{éq}} = C_P - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{\partial P}{\partial T} \qquad \text{(VII.18)}$$

ou conformément à (VII.1)

$$C_{\text{éq}} = C_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{\Delta H}{\Delta V} \qquad \text{(VII.19)}$$

Pour les calculs, on peut aussi mettre en jeu une autre équation exacte qui relie les valeurs des capacités calorifiques des phases coexistantes et que l'on peut obtenir de la manière suivante. D'une part, pour la transformation de phase (I.11) est valable, d'où

$$\partial\, \Delta H/\partial T = \partial\, \Delta U/\partial T + P\partial\, \Delta V/\partial T + \Delta V\, \partial P/\partial T$$

ou conformément à (VII.1)

$$\partial \Delta H/\partial T = \partial\, \Delta U/\partial T + P\partial\, \Delta V/\partial T + \Delta H/T \qquad \text{(VII.20)}$$

D'autre part

$$C''_{\text{éq}} - C'_{\text{éq}} = \left(\frac{\partial U''}{\partial T} + P\,\frac{\partial V''}{\partial T}\right) - \left(\frac{\partial U'}{\partial T} + P\,\frac{\partial V'}{\partial T}\right) = \\ = \frac{\partial\, \Delta U}{\partial T} + P\,\frac{\partial\, \Delta V}{\partial T} \qquad \text{(VII.21)}$$

En combinant (VII.20) avec (VII.21), on aura définitivement

$$C''_{\text{éq}} - C'_{\text{éq}} = \partial\, \Delta H/\partial T - \Delta H/T \qquad \text{(VII.22)}$$

La dérivée $(\partial V/\partial T)_P$ étant petite pour les corps solides et liquides, $C_{\text{éq}} \approx C_P$, comme on l'a déjà souligné ; ceci découle aussi de (VII.18). Ce n'est qu'au voisinage de T_{cr} que la différence entre $C^{\text{l}}_{\text{éq}}$ et C^{l}_P devient importante. Pour la vapeur saturante sèche, en équilibre avec le liquide bouillant, les équations (VII.19) et (VII.22) peuvent être remplacées par les relations approchées

$$C^{\text{g}}_{\text{éq}} = C^{\text{g}}_P - (\Delta H_{\text{vap}}/T) \qquad \text{(VII.23)}$$

et

$$C^{\text{g}}_{\text{éq}} = C^{\text{l}}_P + \partial \Delta H_{\text{vap}}/\partial T - \Delta H_{\text{vap}}/T \qquad \text{(VII.24)}$$

De (VII.18, 19, 22 à 24) il découle que $C^{\text{g}}_{\text{éq}}$ peut non seulement se distinguer considérablement de C^{g}_P, mais peut aussi être une grandeur négative. Cette conclusion semble extraordinaire parce que l'on a l'habitude d'opérer avec les grandeurs C_P et C_V qui par leur sens physique ne peuvent être inférieures à zéro.

Pour expliquer cette conclusion paradoxale, examinons au moyen du chauffage la conversion d'une phase quelconque d'un état d'équilibre en un autre, qui lui est infiniment proche ; la conversion peut

être représentée comme une conversion à deux étages accompagnée d'une dépense de chaleur $\delta Q_P = C_P dT$ pour la surchauffe de la vapeur, suivie d'une compression isothermique aboutissant à la courbe d'équilibre, ce qui est lié à la soustraction de la chaleur $\delta Q_T = T\,(\partial V/\partial T)_P dP$ [voir l'équation (VII.17)]. Le signe de $\delta Q = \delta Q_P + \delta Q_T$ et par conséquent le signe de $C^{\text{г}}_{\text{éq}}$ sont définis par ce que laquelle des deux grandeurs, la première ou la deuxième, est plus grande. Les grandeurs δQ_P et δQ_T et leur rapport changent le long de la courbe d'équilibre. Il se peut qu'à une certaine température $C^{\text{г}}_{\text{éq}}$ change de signe. Cette température est dite température *d'inversion*. Au point d'inversion, la courbe $P = \varphi\,(T)$ des phases coexistantes coïncide avec la courbe adiabatique. Il est tout à fait naturel que la température d'inversion ait un sens physique uniquement dans les cas où elle est supérieure au point triple et inférieure à la température critique. Parmi les corps pour lesquels $C^{\text{г}}_{\text{éq}} < 0$ on peut citer H_2O, NH_3, CO, O_2 et beaucoup d'autres.

Ces considérations montrent que si l'on soumet la vapeur saturante sèche à une compression adiabatique (strictement parlant, à une compression infinitésimale) dans le domaine où $C^{\text{г}}_{\text{éq}} > 0$, elle sera alors condensée, et lors de la dilatation adiabatique, surchauffée; par contre si $C^{\text{г}}_{\text{éq}} < 0$, la vapeur saturante sèche sera condensée lors de la dilatation adiabatique, et surchauffée lors de la compression adiabatique; si enfin $C^{\text{г}}_{\text{éq}} = 0$, la vapeur restera saturante aussi bien lors de la dilatation adiabatique que lors de la compression adiabatique.

La valeur négative de la capacité calorifique de la vapeur d'eau (qui permet d'observer la trajectoire des particules chargées dans la chambre de Wilson) a une grande importance pour la thermotechnique.

De nombreuses recherches théoriques et expérimentales des capacités calorifiques des vapeurs saturantes furent entreprises par N. Kolossovski et ses collaborateurs.

Exemple 12. 1. Calculer $C^{\text{г}}_{\text{éq}}$ pour H_2O à 50 et 100 °C, si

$$\Delta H_{\text{vap}} = 13\,425 - 9{,}81T + 0{,}075\cdot 10^{-3}T + 0{,}466\cdot 10^{-6}T^3$$

2. Comparer les résultats du calcul avec les résultats calculés à l'aide de [D89].

Solution. En dérivant l'équation $\Delta H_{\text{vap}} = \varphi\,(T)$ par rapport à T, on obtient $\partial \Delta H_{\text{vap}}/\partial T = \varphi\,(T)$. Ensuite, à partir de ces deux équations, on calcule les valeurs de $\Delta H_{\text{vap}}/T$ et $\partial \Delta H_{\text{vap}}/\partial T$ aux températures données. On prend la grandeur $(C_P)^{\text{l}}_{H_2O}$ égale à 18,0. Ayant substitué ces valeurs dans (VII.24), on aura

$$(C^{\text{г}}_{\text{éq}})_{t=50} = 18 - 9{,}6 - 31{,}8 = -23{,}4$$

$$(C^{\text{г}}_{\text{éq}})_{t=100} = 18 - 9{,}6 - 26{,}2 = -17{,}8$$

2. Adoptant

$$\partial \Delta H_{vap}/dT \approx (\Delta H_{t_2} - \Delta H_{t_1})/(t_2 - t_1)$$

on aura [D89]:

à $t = 50$

$$\partial \Delta H_{vap}/\Delta T = 18\,(568{,}4 - 569{,}5)/(51 - 49) = -9{,}9$$

$$\Delta H_{vap}/T = 18 \cdot 569{,}0/323{,}2 = 31{,}7$$

$$C^{\sigma}_{éq} = 18 - 9{,}9 - 31{,}7 = -23{,}6$$

à $t = 100$

$$\partial \Delta H_{vap}/\partial T = 18\,(538{,}3 - 539{,}5)/(101 - 99) = -10{,}8$$

$$\Delta H_{vap}/T = 18 \cdot 538{,}9/373{,}2 = 26{,}0$$

$$C^{\sigma}_{éq} = 18 - 10{,}8 - 26{,}0 = -18{,}8$$

2. Chaleurs des transformations de phase

Dans une première approche, il semble que la variation de la chaleur des transformations de phase en fonction de la température peut être calculée d'après l'équation (III.22). Toutefois, strictement parlant, elle est inapplicable à la relation examinée: contrairement aux réactions chimiques, les transformations physiques ne peuvent pas avoir lieu à des températures différentes et à la même pression (volume).

Pour un calcul exact, on peut utiliser l'équation (VII.1) et, si les valeurs des capacités calorifiques d'équilibre sont connues, les équations (VII.19) et (VII.22). On peut en outre mettre en jeu l'équation

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T \frac{\partial P}{\partial T} \qquad \text{(VII.25)}$$

que l'on obtient par la combinaison de la relation

$$d\,\Delta H = (\partial \Delta H/\partial T)_P\, dT + (\partial \Delta H/\partial P)_T\, dP$$

avec (III.22) ou l'équation

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T}\left[1 - \frac{T}{\Delta V}\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P\right] \qquad \text{(VII.26)}$$

que l'on obtient sur la base de (VII.25), (IV.23) et (VII.1).

Les équations (VII.25) et (VII.26) montrent qu'il est impossible de calculer exactement la variation de la chaleur des transformations de phase en fonction de la température d'après l'équation de Kirchhoff (III.22). Néanmoins, l'absence des données nécessaires rend le calcul de la chaleur des transformations de phase difficile pour toutes les équations examinées, c'est pourquoi les équations (VII.25) et (VII.26) ne sont pas largement utilisées. Sans aucun doute, il est possible de les simplifier un peu, sans trop compromettre l'exactitude. Pour la fusion et le passage d'une phase solide à une autre $(\partial \Delta V/\partial T)_P$

n'est pas grand; en négligeant cette quantité, on aura, en partant de l'équation (VII.26),

$$\boxed{\partial \Delta H/\partial T \approx \Delta C_P + \Delta H/T} \qquad \text{(VII.27)}$$

Puisque pour la fusion et pour les transformations allotropiques ΔC_P et $\Delta H/T$ sont petits, la chaleur de ces transformations change très peu avec la variation de température. Il est à noter que des expériences avec H_2O, C_2H_5OH et C_4H_9OH, pratiquées sous des pressions très hautes, ont montré que ΔH_{fus} augmente plus rapidement que T_{fus} et que par conséquent ΔS_{fus} s'accroît avec la hausse de la pression, ce qui souligne de nouveau l'absence du point critique sur la courbe de fusion.

En négligeant le volume du liquide (et du corps cristallin) et en considérant la vapeur comme un gaz parfait, on obtient pour la vaporisation (et la sublimation)

$$\boxed{\partial \Delta H/\partial T \approx \Delta C_P} \qquad \text{(VII.28)}$$

Bien que l'équation (VII.28) donne des résultats trop élevés, elle se distingue par sa simplicité et sa précision pour un calcul approché à condition que la température soit éloignée de la température critique. On peut voir directement de (VII.28) qu'avec l'accroissement de la température la chaleur de vaporisation diminue. Ainsi donc, pour l'eau $C_P^l \approx 18$; en adoptant $C_P^g \approx 14$, c'est-à-dire en considérant la vapeur comme un gaz parfait triatomique ($C_P^g \approx C_V^g + R = 3 + 3 + 6 + 2$), on obtiendra $\partial \Delta H_{vap}/\partial T \approx -4$ (en réalité cette dérivée sera plus grande en valeur absolue, car la valeur adoptée de C_P^g est exagérée).

Il existe encore d'autres méthodes de calcul, et l'on se penche tout particulièrement sur les calculs de la chaleur de vaporisation. Notons que les données concernant la relation $\Delta H_{vap} = \varphi(T)$ sont peu nombreuses et que leur erreur constitue en moyenne plusieurs pour cent, alors que l'ordre de l'erreur pour la relation $P = \varphi(T)$ constitue parfois seulement des dixièmes et même des centièmes de pour cent.

Chaleur et entropie de vaporisation

Si au voisinage de $T_{p.\,éb.\,n}$ la chaleur de vaporisation varie peu avec le changement de température, à mesure qu'on s'approche de T_{cr} la diminution devient plus importante et près de T_{cr} elle est très considérable (fig. 62).

La diminution de ΔH_{vap} avec l'accroissement de T n'est pas en contradiction avec l'équation (VII.1): bien que $\partial P/\partial T$ augmente avec l'accroissement de T, la différence $(V^g - V^l)$ baisse plus rapidement avec l'augmentation de la température.

Outre les équations pour le calcul de ΔH_{vap} examinées dans ce chapitre, on pourra aussi mettre en jeu les équations (VII.1 à 6), (VII.7 à 9) ou bien les diagrammes qui leur correspondent (voir fig. 57 à 59).

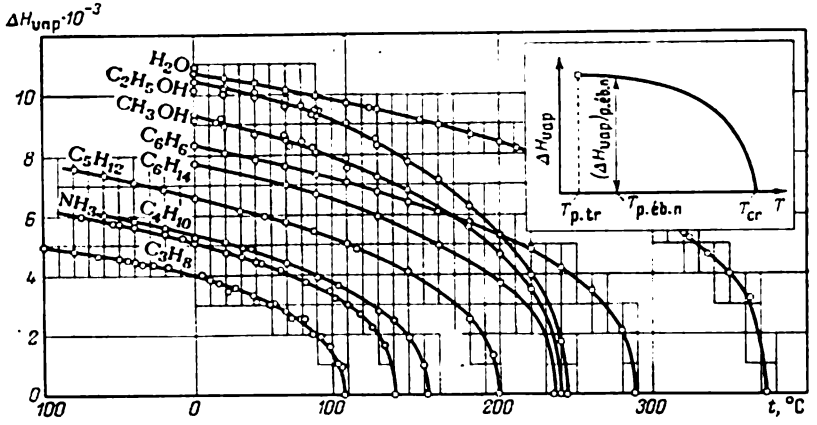


Fig. 62. Chaleur de vaporisation de certains liquides en fonction de la température.

Pour que les valeurs de ΔH_{vap} calculées d'après (VII.4) soient précises, on pourra se servir dans l'intervalle de $\pi = 0{,}001$ à $0{,}05$ de l'équation proposée par l'auteur de ce livre

$$\Delta H_{vap}/\Delta H'_{vap} \approx 1{,}008 + 1{,}4\pi \qquad \text{(VII.29)}$$

où $\Delta H'_{vap}$ est la valeur précisée de la chaleur de vaporisation.

Pour le calcul de ΔH_{vap} on emploie aussi les équations de la forme

$$\Delta H_{vap} = A + BT + CT^2 + \ldots$$

composées comme (III.25) en exprimant $(C_P^g - C_P^l)$ en fonction de la température et qui sont donc empiriques.

Beaucoup d'équations, proposées pour le calcul de $\Delta H_{vap} = \varphi(T)$, sont exactes dans un intervalle étroit de température. Celles qui sont relativement exactes dans un large intervalle ne sont guère commodes, car elles comportent plusieurs constantes, parmi lesquelles peuvent aussi se trouver certains paramètres thermodynamiques (P, V^g, V^l, etc), et elles exigent des données et des calculs supplémentaires.

Pour terminer, examinons trois autres moyens de calcul.

En combinant l'équation (IV.6) avec (VII.18), on obtiendra la chaleur de transformation de phase en fonction de la température,

que l'on pourra représenter pour le cas de vaporisation par l'équation

$$T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}\right)=T\frac{\partial}{\partial T}\Delta S_{\text{vap}}=\Delta C_{\text{éq}}=C^{\text{g}}_{\text{éq}}-C^{\text{l}}_{\text{éq}} \quad \text{(VII.30)}$$

Si l'équation (VII.30) est exacte, son intégration entraîne inévitablement une erreur liée à la nécessité d'établir la relation $\Delta C_{\text{éq}} =$

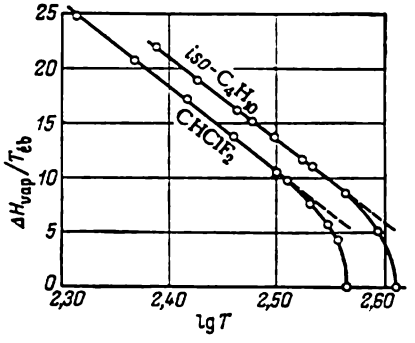


Fig. 63. ΔS_{vap} en fonction du logarithme de la température absolue. Vérification de l'équation (VII.31). (Voir l'exemple 13.)

$= \varphi(T)$. Vu que $\Delta C_{\text{éq}} \neq 0$, lorsqu'on suppose successivement que $\Delta C_{\text{éq}} = \text{const}$, $\Delta C_{\text{éq}} = A + BT$, etc., on trouve respectivement à partir de l'équation (VII.20)

$$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta C_{\text{éq}} \ln T + \text{const} = A \ln T + B \quad \text{(VII.31)}$$

$$\Delta S_{\text{vap}} = A \ln T + BT + C \quad \text{(VII.32)}$$

etc.

Ces équations déduites par B. Koudriavtsev (1940) d'une manière un peu différente ont été vérifiées par lui-même sur un certain nombre de substances. Bien que l'équation (VII.32) soit plus exacte que (VII.31), il est préférable d'employer cette dernière, car le gain en précision n'est pas si grand et ne compense pas une perte de temps superflue.

Il est facile de calculer les constantes de l'équation (VII.31) en se référant au diagramme $\Delta S_{\text{vap}} = \varphi(\ln T)$ (fig. 63). Il est plus sûr de construire le diagramme à partir de quelques valeurs de ΔH_{vap}; si l'on s'oriente sur deux points, dont l'un correspondra à T, voisin de T_{cr}, l'équation calculée peut s'avérer insuffisamment précise, car (VII.31) et (VII.32) donnent de bons résultats (erreur $\leqslant 2$ %) seulement jusqu'aux températures différant de T_{cr} de 20 à 30°. Au voisinage immédiat de T_{cr} ces équations donnent des résultats peu satisfaisants: la supposition de la relation linéaire entre $\Delta C_{\text{éq}}$ et T et à plus forte raison la constance de $\Delta C_{\text{éq}}$ perdent ici leur sens.

L'auteur du livre a proposé (1945) un moyen approché de calcul qui s'appuie sur la similitude des courbes $\Delta H_{\text{vap}} = \varphi(T)$: si le redressement des courbes d'après le corps standard (voir, par exem-

ple, la construction de la figure 55) peut donner des résultats acceptables uniquement pour les corps dont la température critique est proche, le redressement de ces courbes après leur déplacement préli-

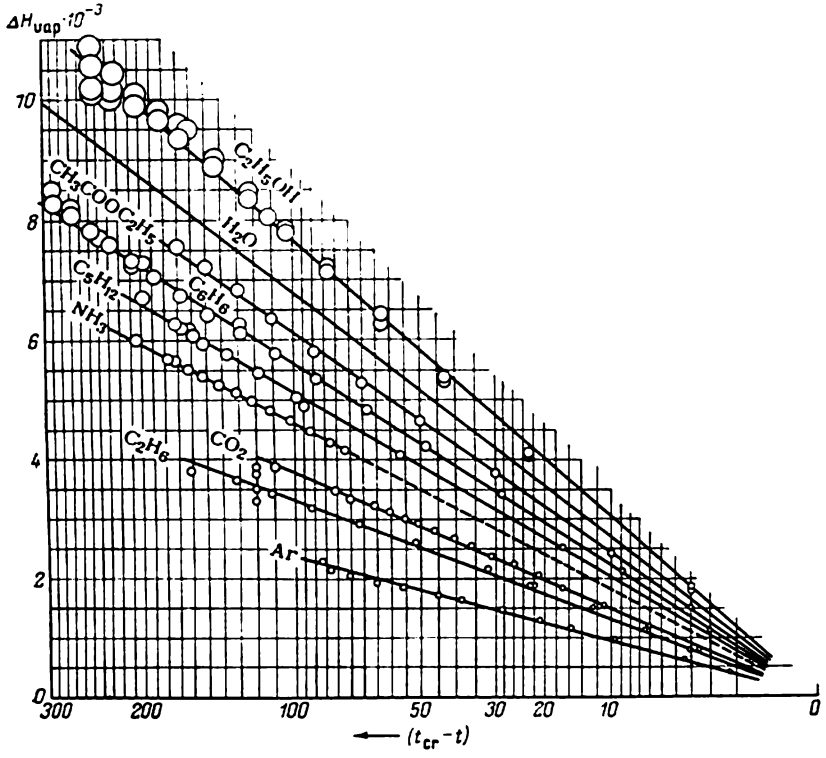


Fig. 64. Chaleur de vaporisation de quelques liquides en fonction de la température.

Vérification de l'équation (VII.34). Le diamètre des cercles par lesquels on note les données expérimentales correspond à l'erreur de ± 2 % par rapport à la grandeur ΔH_{vap}. (Voir l'exemple 14.)

minaire le long de l'axe d'abscisses en un point ($t_{cr} - t = 0$, $\Delta H_{vap} = 0$) donnera évidemment des résultats satisfaisants jusqu'à t_{cr} (fig. 64).

Cette méthode donne la possibilité d'évaluer la relation considérée si l'on connaît pour le corps considéré T_{cr} et ΔH_{vap} à une température quelconque et pour le corps standard T_{cr} et $\Delta H_{vap} = \varphi(T)$.

Lors de calculs approximatifs, en l'absence totale de données expérimentales, on pourra prendre en qualité de valeur unique pour le corps étudié la chaleur de vaporisation au point d'ébullition nor-

mal, évaluée suivant la *loi empirique de Trouton*

$$(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}} = (\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}}/T_{\text{p. éb.n}} \approx 21{,}3 \qquad \text{(VII.33)}$$

Les calculs de $(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}}$ pour 320 corps ont démontré que pour plus de 250 d'entre eux l'écart de la valeur de $(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}}$ par rapport à 21,3 u.e. ne dépasse pas ± 7 % (fig. 65, la zone hachurée correspond à l'erreur mentionnée). La limite des variations diminuera

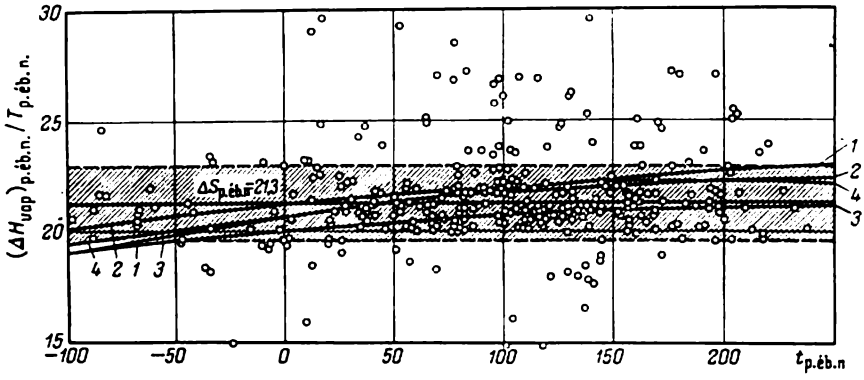


Fig. 65. Variation d'entropie des différents corps au point d'ébullition normal:
1 — $\Delta S_{\text{p.éb.n}} = 8{,}5 \lg T_{\text{p.éb.n}}$;
2 — $\Delta S_{\text{p.éb.n}} = 9{,}5 \lg T_{\text{p.éb.n}} - 0{,}007\, T_{\text{p.éb.n}}$;
3 — $\Delta S_{\text{p.éb.n}} = 4{,}571 \lg T_{\text{p.éb.n}} + 8{,}75$;
4 — $\Delta S_{\text{p.éb.n}} = 10{,}1 \lg T_{\text{p.éb.n}} - 1{,}5 - 0{,}009\, T_{\text{p.éb.n}} + 0{,}0626\, T^2_{\text{p.éb.n}}$
Vérification de l'équation (VII.33).

sans doute si : 1) l'on exclut d'avance les liquides polaires, associés et contenant le groupe NH pour lesquels les valeurs de $(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}}$ sont grandes, ainsi que les liquides dont les vapeurs sont associées (pour eux $\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}} < 21{,}3$); 2) l'on tient compte de nombreux corps qui n'ont pas encore été étudiés, le nombre d'isomères d'un hydrocarbure quelconque suffisant à nous donner une idée de leur quantité.

L'équation (VII.33) ne permet pas seulement d'estimer la chaleur de vaporisation, mais elle aide à déceler l'association des corps. Il n'est pas sans doute très rationnel d'appliquer une des nombreuses formules $(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}} = (\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}}/T_{\text{p.éb.n}}) = \varphi(T_{\text{p.éb.n}})$ proposées pour préciser (VII.33); la figure 65 le montre d'une manière évidente. Toutefois, pour les corps apparentés, on peut mettre en jeu une des méthodes du calcul comparatif [B31] sous forme de relation

$$[(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}}]_{\text{II}} \approx A\,[(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n}}]_{\text{I}} + B \qquad \text{(VII.33a)}$$

La règle de Trouton peut être considérée comme (VII.33a) où $A = 1$ et $B = 0$. A titre d'exemple de (VII.33a), on peut citer

l'équation

$$[(\Delta S_{vap})_{p.éb.n}]_{iso\text{-}C_nH_{2n+2}} \approx$$
$$\approx 1{,}294\ [(\Delta S_{vap})_{p.éb.n}]_{n\text{-}C_nH_{2n+2}} - 6{,}235$$

La méthode de l'auteur (page 227) correspond à la supposition de la constance approchée du rapport des chaleurs de vaporisation des deux corps quelconques 1 et 2 aux températures également éloignées des températures critiques respectives :

$$(\Delta H_{vap})_2 \approx K\ (\Delta H_{vap})_1 \text{ à } (t_{cr} - t)_2 = (t_{cr} - t)_1 \quad \text{(VII.34)}$$

Les valeurs de la constante K pour certains corps figurent dans le *Tableau 9*.

Tableau 9

Valeur de la constante K de l'équation (VII.34) pour certains corps ($K_{H_2O} = 1$)

Corps	K	Corps	K
Ar	0,235	$C_{12}H_{26}$	1,12
Kr	0,355	CH_3OH	1,01
Cl_2	0,272	C_2H_5OH	1,13
N_2	0,273	C_3H_7OH	1,17
O_2	0,281	CH_3COCH_3	0,856
CO	0,273	$C_2H_5OC_2H_5$	0,772
CO_2	0,560	CH_3COOH	0,679
CS_2	0,698	$HCOOCH_3$	0,778
HCl	0,520	$HCOOC_2H_5$	0,827
NH_3	0,678	CH_3COOCH_3	0,862
N_2O	0,523	$HCOOC_3H_7$	0,888
PH_3	0,480	$CH_3COOC_2H_5$	0,901
SO_2	0,730	$C_2H_5COOCH_3$	0,900
SO_3	0,950	$CH_3COOC_3H_7$	0,938
$SbCl_3$	1,26		
$SnCl_4$	0,898	$C_2H_5COOC_2H_5$	0,957
CH_4	0,354	$CH_3CH(CH_3)CH_2COOCH_3$	0,920
C_2H_2	0,538	$C_4H_9COOCH_3$	0,945
C_6H_6	0,827	CCl_2FCClF_2	0,800
C_6H_{14}, 2,2-diméthylbutane	0,800	CH_3Cl	0,637
		C_2H_5Cl	0,725
		C_6H_5Br	0,939
C_8H_{18}, 2,2-diméthylhexane	0,915	C_6H_5Cl	0,917
C_9H_{20}	1,02	C_6H_5F	0,843
$C_{10}H_{22}$	1,06	C_6H_5I	0,993
$C_{11}H_{24}$	1,09		

Comme corps standard, on doit prendre de préférence l'eau d'abord parce que la relation $\Delta H_{vap} = \varphi(T)$ est connue pour celle-ci avec une précision suffisante et l'on peut la trouver dans les aide-mémoire ; en second lieu, pour l'eau l'équilibre liquide-vapeur est observé dans un intervalle de température

Equations approchées pour certaines séries homologues

Série homologue	K
C_nH_{2n+2}, paraffines (alcanes)	$0{,}50+0{,}08\,(n-2)$ $n=2$ à 8
C_nH_{2n+2}, 2-méthylalcanes	$0{,}64+0{,}08\,(n-4)$ $n=4$ à 8
C_nH_{2n}, α-oléfines	$0{,}515+0{,}075\,(n-2)$ $n=4$ à 8
C_nH_{2n}, naphtènes	$0{,}64+0{,}06\,(n-3)$ $n=3$ à 8
Chlorofluorosubstitués du méthane	$0{,}82-0{,}09\,n_F-0{,}01\,n_{H'}-0{,}05\,n_{H''}-0{,}12\,n^*_{H'''}$

* La valeur $0{,}82=K_{CCl}$; n_F est le nombre d'atomes du fluor dans le composé; $n_{H'}$, $n_{H''}$, $n_{H'''}$ sont respectivement le premier, le deuxième et le troisième atome de l'hydrogène, introduits dans la molécule CCl_4.

très large, ce qui permet de marquer l'axe des températures pour un corps jusqu'aux grandes valeurs de $(t_{cr}-t)$. Les valeurs de la chaleur de vaporisation de l'eau nécessaires pour les calculs figurent dans le *Tableau 10*. Les valeurs intermédiaires peuvent être déterminées approximativement par interpolation linéaire.

L'erreur moyenne du calcul pour 50 corps jusqu'à t_{cr} s'est avérée égale à ~2 % (pour plus de clarté le diamètre des cercles à la figure 64 a été adopté égal à cette valeur); cette valeur a dépassé 4 % uniquement pour CH_4, C_2H_4 et C_3H_7OH.

Les propriétés des composés apparentés varient toujours suivant une régularité connue. Le changement de K dans l'équation (VII.34) pour les corps apparentés a aussi lieu dans un ordre déterminé (fig. 66 et *Tableau 9*), ce qui

Tableau 10

Relation entre la chaleur molaire de vaporisation de l'eau et la température ($t_{cr}=374{,}15$)

$t_{cr}-t$	ΔH_{vap}	$t_{cr}-t$	ΔH_{vap}	$t_{cr}-t$	ΔH_{vap}	$t_{cr}-t$	ΔH_{vap}
0,5	780	9	2580	40	4710	160	8 100
1	1060	10	2680	45	4940	170	8 270
1,5	1250	12	2890	50	5155	180	8 430
2	1410	14	3080	60	5545	190	8 590
2,5	1540	16	3255	70	5910	200	8 740
3	1660	18	3415	80	6230	220	9 030
3,5	1465	20	3560	90	6525	240	9 290
4	1680	22	3700	100	6800	260	9 530
4,5	1950	24	3830	110	7055	280	9 760
5	2040	26	3960	120	7290	300	9 975
6	2190	28	4080	130	7515	320	10 180
7	2330	30	4195	140	7710	340	10 385
8	2460	35	4470	150	7915	360	10 580

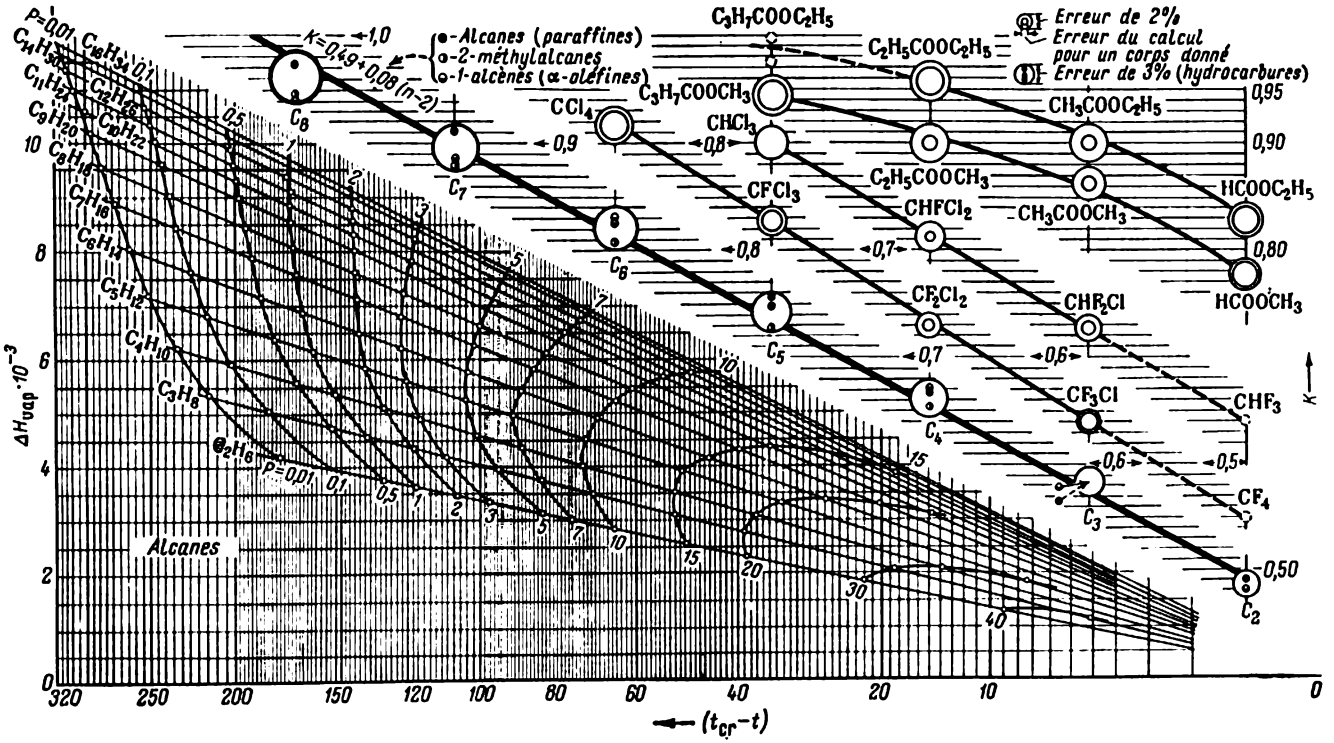


Fig. 66. Variation de la chaleur de vaporisation en fonction de la température dans quelques séries homologues.
Vérification du changement régulier de la constante de l'équation (VII.34) dans les séries homologues.

permet de calculer ΔH_{vap} en fonction de T pour le terme de la série homologue considérée en l'absence totale de données expérimentales pour celui-ci. En cas d'extrapolation, les résultats du calcul doivent être considérés comme approximatifs, lors de l'interpolation ils sont à peu près aussi sûrs que les données posées à la base du calcul.

Outre (VII.34) la relation approchée [B31] peut servir d'exemple de la quatrième méthode de calcul comparatif:

$$(\Delta H_{vap})_2 = A\ (\Delta H_{vap})_1 + B\ (P_2 = P_1) \qquad \text{(VII.35)}$$

où les chaleurs de vaporisation de deux liquides sont confrontées à une pression de vapeur égale; pour les corps dont les pressions critiques sont voisines, $B \approx 0$ [fig. 67 $(P_{cr})_{C_6H_6} \approx (P_{cr})_{CHClF_2} \approx$ $\approx 48{,}5$].

Pour les différents calculs, il est commode de se servir des grandeurs $(\Delta H^\circ_{298})_{vap}$, car $(\Delta H^\circ_{298})_{vap} = (\Delta H^\circ_{298})^g - (\Delta H^\circ_{298})^l$. Les

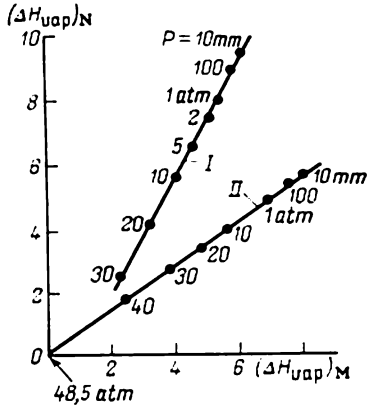


Fig. 67. Interrelation des chaleurs de vaporisation pour des valeurs identiques de la pression de la vapeur saturante:
I — butène-1 (M) et $C_2H_5COOCH_3$ (N)
II — C_6H_6 (M) et $CHClF_2$ (N).

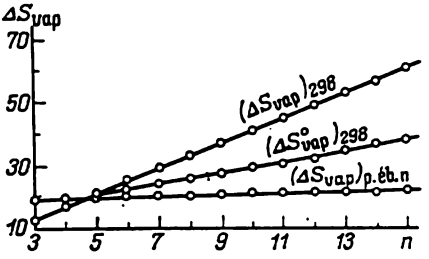


Fig. 68. Variation de l'entropie de la vaporisation en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la molécule de *n*-alcane C_nH_{2n+2}.

valeurs de ΔH_{vap} se distinguent de ΔH°_{vap} dans la mesure où la deuxième grandeur se rapporte non aux conditions d'équilibre, mais aux conditions de passage de l'état standard du liquide (ou en cas de sublimation, du cristal) à l'état standard du gaz parfait (mais non pas de la vapeur saturante). Pour les basses pressions (sous l'hypothèse qu'il est possible d'appliquer à la vapeur saturante les lois des gaz parfaits), on pourra considérer que $\Delta H_{vap} \approx \Delta H^\circ_{vap}$. Ainsi donc, pour la vapeur d'eau $(\Delta H_{vap})_{298} = 10\ 767$ et $(\Delta H^\circ_{vap})_{298} = 10\ 719$. Toutefois, aux pressions élevées et surtout pour les liquides polaires, cette hypothèse n'aboutit qu'à des résultats approchés.

Les différences entre ΔS_{vap} et ΔS°_{vap} peuvent être encore plus grandes, car

$$\Delta S^{\circ}_{vap} = \Delta H^{\circ}_{vap}/T_{éb} + R \ln P$$

ou bien étant donné que $\Delta H_{vap} \approx \Delta H^{\circ}_{vap}$

$$\Delta S^{\circ}_{vap} = \Delta S_{vap} + R \ln P \qquad \text{(VII.36)}$$

Il découle de cette dernière relation que plus T diffère de $T_{p.éb.n}$, plus ΔS°_{vap} se distingue de ΔS_{vap}. C'est pourquoi si, par exemple, $(\Delta S_{vap})_{p.éb.n}$ varie peu dans la série homologue, $(\Delta S^{\circ}_{vap})_{p.éb.n}$ subit une variation considérable (fig. 68).

Exemple 13. En s'appuyant sur les données expérimentales concernant la variation de ΔH_{vap} en fonction de T pour l'isobutane, calculer l'équation $\Delta H_{vap} = \varphi(T)$ en se donnant sa forme correspondant à (VII.31):

T	244,3	266,5	290,4	299,8	315,0	333,3	341,1	356,6	392,0
ΔH_{vap} . .	5344	5022	4676	4543	4311	3881	3781	3142	2021

Solution. Par la conversion des données ci-dessus en lg T et $\Delta H_{vap}/T$, on aura:

lg T	2,3879	2,4257	2,4630	2,4768	2,4983	2,5228	2,5329	2,5522	2,5933
$\Delta H_{vap}/T$ . .	21,88	18,84	16,10	15,15	13,68	11,64	11,08	8,81	5,16

Construire le diagramme dans les coordonnées $\Delta H_{vap}/T = \varphi(\lg T)$ (voir fig. 63), à l'aide duquel on détermine les constantes A et B de l'équation (VII.31). On obtient en définitive $\Delta H_{vap}/T = 200{,}9 - 75 \lg T$. Si l'on exclut la dernière valeur expérimentale, on obtiendra une erreur moyenne de 0,9 % en additionnant les écarts des points expérimentaux relativement à la droite.

Exemple 14. Calculer ΔH_{vap} du benzène dans l'intervalle de 20 à 280 °C (tous les 20°): 1) à l'aide de la figure 64 et 2) d'après l'équation (VII.34) si ΔH_{vap} à $t = 80$ est égale à 7300 cal/mole. Comparer les résultats de la solution avec les données tabulées ([D5], 8, 831).

Solution. 1. A l'aide des données présentées dans le *Tableau 10*, on construit le diagramme redressé $(\Delta H_{vap})_{H_2O} = \varphi(t_{cr} - t)$ (voir fig. 64). Ensuite à une distance $(t_{cr} - t)_{C_6H_6} = 288{,}5 - 80 = 208{,}5$ de l'origine des coordonnées, on porte vers le haut $(\Delta H_{vap})_{C_6H_6} = 7300$ et on relie le point obtenu avec l'origine des coordonnées. Sur cette droite on lit les valeurs de $(\Delta H_{vap})_{C_6H_6}$ à différentes températures.

2. Selon le *Tableau 10*, on calcule $(\Delta H_{vap})_{H_2O}$ à une température éloignée de la température critique (*Appendice 9*, page 624) de $(t_{cr} - t)_{C_6H_6} = 208{,}5$ [c'est-à-dire à $(374{,}2 - 208{,}5)_{H_2O} = 165{,}7$ °C]: $(\Delta H_{vap})_{H_2O} = 8860$ cal/mole. Par conséquent, le coefficient K dans (VII.34) est égal à 7300 : 8860 = 0,824. On calcule $(\Delta H)_{C_6H_6}$ à $t = 160$, c'est-à-dire à $(t_{cr} - t)_{C_6H_6} = (t_{cr} - t)_{H_2O} = 288{,}5 - 160 = 128{,}5$. D'après le *Tableau 10* $(\Delta H_{vap})_{H_2O} \approx 7480$, alors d'après l équation (VII.34) $(\Delta H_{vap})_{C_6H_6} = 0{,}824 \cdot 7480 = 6164$.

De la même manière, on détermine $(\Delta H_{vap})_{C_6H_6}$ à $t = 20$, 40, 60, 80, etc.

L'écart moyen des données calculées par rapport aux valeurs citées en [D5] constitue 1,4 %.

Exemple 15. Déterminer ΔH_{vap} de l'octane à 240 °C si $t_{p.éb.n} = 125{,}6$. Pour le calcul, utiliser les données figurant dans les *Tableau 9*, *10* et dans l'*Appendice 9*.

Solution. Selon la valeur $(t_{cr} - t) = 56{,}7$, à cette différence de températures correspond $(\Delta H_{vap})_{H_2O} \approx 5400$ (voir *Tableau 10*). Conformément à l'équation pour les paraffines (voir *Tableau 9*) $K = 0{,}50 + 0{,}08 \cdot 6 = 0{,}98$. Ainsi donc, $(\Delta H_{vap})_{C_8H_{18}} = 0{,}98 \cdot 5400 = 5292$, ce qui diffère de la valeur expérimentale (5250) de 0,8 %.

Chaleur et entropie de fusion

La variation d'entropie molaire au cours de la fusion n'est pas aussi constante qu'au cours de la vaporisation. C'est pourquoi il n'y a pas de relation analogue à (VII.33), qui serait vraie pour tous les corps en première approximation. Les tentatives de calcul de la chaleur de fusion d'après des valeurs de π et τ ne donnent pas de résultats positifs, car pour la fusion, contrairement à la vaporisation, la loi des états correspondants n'est pas valable. Toutefois les données expérimentales permettent de poser que dans un grand nombre de cas

$$\Delta S_{él} \approx 2 \text{ à } 3, \quad \Delta S_{com.\,inor} \approx 5 \text{ à } 7, \quad \Delta S_{com.org} \approx 13 \pm 3 \qquad \text{(VII.3)}$$

Ces expressions ne peuvent être utilisées pour le calcul qu'en qualité d'approximation grossière si les valeurs expérimentales font défaut.

§ 5. INFLUENCE DE LA PRESSION GÉNÉRALE SUR LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE

Examinons le liquide (corps solide) en équilibre avec la vapeur et soumis à la compression isothermique.

Dans l'équation (V.47) $n = 3$, car, outre P et T, il est indispensable de tenir compte de la pression externe P_{ext}. C'est pourquoi $f = 2$, c'est-à-dire que $P = \varphi(T, P_{ext})$ et $P_T = \varphi(P_{ext})$. En réalité, la compression est réalisée non pas à l'aide d'un piston semi-perméable (laissant passer la vapeur et retenant la phase condensée), mais par l'intermédiaire d'un gaz inerte, c'est-à-dire insoluble dans un liquide. Cela étant, le résultat ne changera pas : si l'on considère le système comme binaire, le gaz inerte étant une partie du système, on aura dans l'équation (V.47) $n = 2$ et, comme auparavant, $f = 2$.

Ainsi donc, il résulte de la règle des phases que P_{ext} influe sur P. Pour savoir au juste comment la pression de vapeur variera, il faudra avoir recours au principe de déplacement d'équilibre. L'introduction dans le système d'un gaz insoluble dans un liquide entraîne un déséquilibre, et les molécules du liquide sont transformées en phase de vapeur ; en même temps, la concentration des vapeurs, qui a diminué à la suite de l'introduction des molécules de gaz inerte, s'accroît. L'augmentation de la concentration des vapeurs de liquide dans le gaz comprimé ne peut être que la conséquence de la transformation des molécules du liquide en phase de vapeur. Ainsi donc, avec l'accrois-

sement de la pression sur le liquide, la pression de sa vapeur augmente.

Et maintenant passons à la solution quantitative de la question.

Avec la hausse de la pression de dP_{ext}, l'équilibre restitué sera caractérisé par l'égalité $dG^l = dG^g$ ou bien conformément à (V.25)

$$V^l dP_{ext} = V^g dP$$

c'est-à-dire

$$(\partial P/\partial P_{ext})_T = V^l/V^g \qquad \text{(VII.36)}$$

A des températures assez éloignées des températures critiques $V^g \gg V^l$ [par exemple, pour l'eau $(V^l/V^g)_{P=1\ t=100} = 0{,}000624$], c'est pourquoi l'accroissement de P avec l'augmentation de P_{ext} est presque nul. Autrement dit, la pression de vapeur saturante en cas de pression extérieure minime est pratiquement la même qu'en l'absence du gaz au-dessus du liquide et elle peut être calculée d'après l'équation de Clapeyron-Clausius. (L'indépendance de P par rapport à P_{ext} est aux basses pressions le résultat de la loi de Dalton. A la différence de la vaporisation dans le vide, en présence du gaz inerte l'équilibre entre le liquide et la vapeur s'établit bien plus lentement à la suite du retardement de la diffusion. Ceci est dû non seulement à la présence de molécules du gaz inerte, mais aussi à l'augmentation du frottement interne des gaz au fur et à mesure qu'augmente la pression extérieure.)

Si en qualité de première approximation l'on admet que l'équation de Mendéléev-Clapeyron est vraie pour la vapeur, (VII.36) prendra la forme

$$(\partial \ln P/\partial P_{ext})_T = V^l/RT \qquad \text{(VII.37)}$$

En intégrant (VII.37) et en supposant que $V^l = \text{const}$, on aura

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{V^l}{RT}[(P_{ext})_2 - (P_{ext})_1] \quad \text{ou} \quad \ln\frac{P'}{P} = \frac{V^l}{RT}(P'_{ext} - 1) \qquad \text{(VII.38)}$$

où P est la pression de vapeur saturante en l'absence du gaz inerte.

Cette équation peut être obtenue directement à partir de l'équation (VI.38), de même que (VII.37) l'est à partir de l'équation (VI.32).

Evaluant la précision de (VII.38) il faut tenir compte du fait que l'écart de celle-ci devient important même à des pressions modérées. Ce phénomène s'explique non pas tant par l'imprécision de l'équation de Mendéléev-Clapeyron que par la superposition sur l'effet examiné d'un autre effet qui varie lui aussi quantitativement avec la pression, à savoir de la dissolution du liquide dans le gaz comprimé (voir chapitre IX, § 3), quand l'action des forces intermoléculaires se trouve au premier plan, en même temps que la spécificité du gaz inerte comme dissolvant. C'est pourquoi, contrairement à (VII.38), l'augmentation de la pression de vapeur dépend de la

nature du gaz inerte. L'importance des deux effets est illustrée par la figure 69 qui donne les résultats de nombreuses expériences; on porte sur l'axe d'ordonnées la concentration des vapeurs d'eau dans le gaz comprimé, proportionnelle à la pression de vapeur; le pointillé indique la ligne théorique, c'est-à-dire celle qui correspond à l'équation (VII.38).

On peut supposer que l'une des causes de l'empoisonnement du catalyseur au cours de la synthèse (par exemple, de la synthèse de

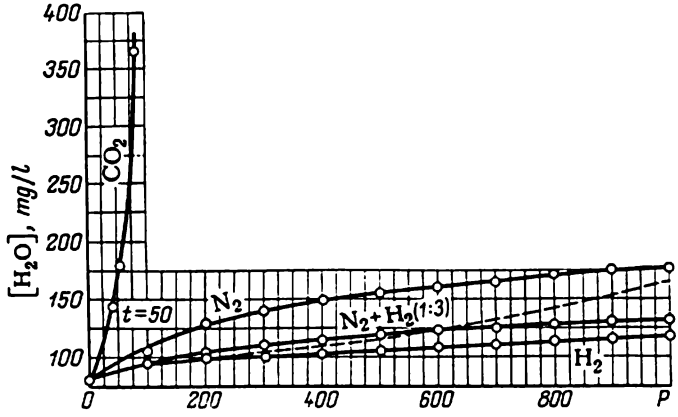


Fig. 69. Variation de la concentration de la vapeur d'eau dans les gaz comprimés en fonction de la pression externe.
Vérification de l'équation (VII.38).

l'ammoniac) sous pression était la pénétration de l'huile dans le mélange gazeux. A une très haute pression l'huile ne peut pas être complètement séparée du gaz dans le séparateur d'huile et elle reste dans le gaz non pas à l'état liquide sous forme de gouttelettes, mais sous forme de vapeur *. Les expériences montrent que la concentration de l'huile dans un gaz fortement comprimé est assez importante : ainsi, la solubilité de l'huile de compresseur dans l'azote à 150 °C augmente de 45 fois quand la pression monte de 100 à 900 atm.

Un effet semblable s'observe aussi pour les corps solides sous l'action de très hautes pressions. Tout récemment encore la solubilité des corps solides dans les gaz fortement comprimés revêtait une importance considérable dans l'exploitation des chaudières à haute pression. Une des causes possibles de la diminution du rendement des installations à vapeur était que la vapeur ($P > 100$, $t > 400$) entraînait (non mécaniquement!) hors de la chaudière des sels et

* On utilise à l'heure actuelle des turbocompresseurs, qui, à la différence des compresseurs à piston, fonctionnent sans lubrification.

surtout du bioxyde de silicium. Les sels entraînés par la vapeur se déposent (au cours de l'expansion de la vapeur) sur les palettes des turbines et réduisent la section de passage des canaux, déformant leur profil, ce qui aboutit à la diminution du rendement et à la perte de la puissance de la turbine *.

Exemple 16. Trouver la concentration des vapeurs d'eau dans le gaz comprimé à $t = 50$ et $P = 100$ si 1 l de gaz comprimé à la pression de vapeur saturante contient 82,94 mg de vapeur. Comparer la grandeur obtenue avec la grandeur établie expérimentalement pour H_2 et N_2 (voir fig. 69).

Solution. Il résulte de (VII.38) que

$$\ln \frac{P'}{P} = \frac{18\,(100-1)}{82{,}06 \cdot 323{,}2}$$

d'où $P'/P = 1{,}07$. La concentration de la vapeur dans le gaz comprimé étant proportionnelle à l'augmentation de sa pression, la grandeur cherchée est égale à $82{,}94 \cdot 1{,}07 = 88{,}7$ mg/l.

La comparaison avec les données de la figure 69 ($\sim$90 pour H_2 et 106 pour N_2) montre que l'on observe un écart par rapport à l'équation (VII.38) et que la vapeur d'eau se dissout mieux dans l'azote comprimé que dans l'hydrogène comprimé.

§ 6. INFLUENCE DE LA COURBURE DE LA SURFACE SUR LA PRESSION DE VAPEUR SATURANTE

La pression de vapeur dépend également de la courbure de la surface.

Un liquide se présentant sous forme de gouttes a un excès d'énergie superficielle en comparaison d'une grande masse de liquide ayant une surface plane. Cette énergie excédentaire sera d'autant plus importante que le rayon de courbure sera plus petit. Elle se traduit par l'accroissement de la pression de vapeur à mesure que diminuent les dimensions de la goutte de liquide, ce qui explique l'agrandissement des petites gouttes et la condensation de la vapeur sur les particules de poussière.

Examinons la transformation au cours de laquelle le liquide se présentant sous forme de gouttes devient une grande masse de liquide. Le volume de la goutte est égal à $nV = (4/3)\,\pi r^3$. Au changement de masse de la goutte de dn moles correspond le changement de son rayon de $dr = V\,dn/4\pi r^2$ et celui de surface $\omega = 4\pi r^2$ de $d\omega = 8\pi r\,dr$.

Si l'on désigne par G et G' l'énergie molaire de Gibbs dans la goutte et la grande masse de liquide ($G > G'$) respectivement, le transfert de dn moles de liquide (négligeant le changement de surface de la grande masse de liquide) sera lié avec la variation d'énergie de Gibbs $(G - G')\,dn = \sigma\,d\omega$ (où σ est la tension superficielle).

En substituant dans cette équation les valeurs de dn et $d\omega$ et en calculant la variation d'énergie de Gibbs pour 1 mole, on obtient l'*équation de Thomson* (1871) **

$$\Delta G = RT \ln (P_{\text{pet. goutte}}/P) = 2\sigma V/r \qquad \text{(VII.39)}$$

* On utilise maintenant de l'eau d'une très grande pureté et cette difficulté est levée.

** La relation entre la pression de vapeur au-dessus de la surface horizontale du liquide et la pression de vapeur sous l'action d'une force quelconque, d'où, comme cas particulier, découle l'équation (VII.39), a été proposée par N. Shiller (1894).

(Si σ est exprimé en erg/cm² et R en cal/(mole·K), il faudra introduire dans le dénominateur le facteur $4{,}184 \cdot 10^7$.)

En cas de surface concave, le calcul se fait d'après l'équation (VII.39); on met le signe moins devant son deuxième membre (la pression de vapeur au-dessus de la surface concave est inférieure à celle qui est au-dessus de la surface plane). La pression plus petite de vapeur aboutit à une condensation dans les capillaires à des pressions plus basses que sur la surface ouverte (phénomène de *condensation capillaire*). C'est également ceci qui explique l'hygroscopicité des corps.

Si l'on assimile la tendance du corps à passer en solution à la vaporisation, on pourra, à l'aide d'équations semblables à (VII.39), expliquer l'agrandissement des précipités fins à l'état stagnant, le fait que la température de fusion des gros précipités est plus élevée que la température de fusion des précipités fins, etc. (voir aussi chapitre IX, § 4).

L'équation (VII.39) est approchée, car elle suppose l'idéalité de la vapeur sursaturée et l'indépendance de la tension superficielle par rapport au rayon des gouttelettes. Cette équation fut précisée par S. Gorbatchev (1935), qui considérait la vapeur sursaturée comme un gaz pour lequel l'équation (VI.19) est valable.

L'étude des phénomènes de formation d'une nouvelle phase a permis à S. Gorbatchev (1941) de déduire les équations approchées pour le calcul de l'influence du rayon des gouttelettes du liquide sur la température de solidification et de l'influence de la dimension des cristaux sur la température de fusion. En précisant ces relations, il a également élaboré des moyens permettant de calculer l'influence de la température et de la pression sur ΔH, ΔV et $\partial P/\partial T$, accompagnant les transformations de phase. Les équations obtenues permettent de procéder au calcul de l'équilibre à l'aide des propriétés physiques d'un corps mesurées directement dans les phases d'équilibre $[(\partial V/\partial P)_T, (\partial V/\partial T)_P, (\partial P/\partial T)_V]$ et de résoudre le problème inverse — calculer les propriétés mécaniques et thermodynamiques de ce corps.

Exemple 17. De combien la pression de la vapeur d'eau au-dessus de la surface plane est-elle inférieure à celle régnant au-dessus de la surface sphérique, si le rayon de courbure de cette dernière est égal à 10^{-6}, $T = 300$ et $\sigma_{H_2O} = 75$ erg/cm²?

Solution. De l'équation (VII.39) il résulte que

$$\ln \frac{P_{\text{pet. goutte}}}{P} = \frac{2\sigma V}{4{,}184 \cdot 10^7 RTr} = \frac{2 \cdot 75 \cdot 18}{4{,}184 \cdot 10^7 \cdot 1{,}987 \cdot 300 \cdot 10^{-6}}$$

d'où $P_{\text{pet.goutte}}/P = 1{,}115$, c'est-à-dire que pour la condensation des gouttes d'eau de dimension donnée, il aurait fallu avoir une pression de 11,5 % supérieure à la pression nécessaire pour la condensation sur la surface plane.

Pour les très petites particules, un pareil calcul peut donner des résultats erronés, car le nombre de molécules dans la goutte devient si insignifiant que le changement de tension superficielle σ pourra avoir lieu; en outre, les méthodes thermodynamiques sont sans doute généralement inapplicables à ces particules.

§ 7. TRANSFORMATIONS DE PHASE DE SECOND ORDRE

L'équation (VII.1) décrit les transformations de phase de premier ordre qui sont caractérisées par la continuité de la variation d'énergie de Gibbs et la variation par sauts de ses dérivées premières, c'est-à-dire du volume et de l'entropie. Il existe des *transformations de phase de second ordre* qui diffèrent des transformations examinées par la continuité de la variation de G, V [c'est-à-dire $(\partial G/\partial P)_T$]

et de S [c'est-à-dire $(\partial G/\partial T)_P$], mais par la variation par sauts de $(\partial^2 G/\partial P^2)_T = (\partial V/\partial P)_T = -\gamma V$, $(\partial^2 G/\partial T^2)_P = -C_P/T$ et $\partial^2 G/\partial P\,\partial T = -(\partial V/\partial T)_P = \alpha V$, où γ est le coefficient isochore de la pression ; α le coefficient isobare de la dilatation. Lors des transformations de phase de second ordre les dérivées premières du paramètre thermodynamique sont continues, tandis que les dérivées secondes par rapport aux paramètres correspondants subissent des sauts. De telles transformations ne sont pas accompagnées d'effet thermique et sont caractérisées par la variation de capacité calorifique, des coefficients de dilatation et de compressibilité, c'est-à-dire que les phases coexistantes se distinguent non pas par le volume et la marge d'énergie, mais par les valeurs de leurs dérivées. Contrairement à la transformation de phase de premier ordre, l'état métastable au voisinage des points de transformation est impossible pour la transformation examinée. Les transformations de phase de second ordre se produisent dans les cristaux au cours du passage d'une espèce de symétrie à une autre, lors de la transformation des corps ferromagnétiques (par exemple, du fer) en corps paramagnétiques, lors de la transformation du métal (par exemple, du plomb) en état supraconducteur, lors de la transformation de l'hélium I en l'hélium II. La transformation de phase de premier ordre au point critique est caractérisée par les mêmes critères que la transformation de phase de second ordre.

Par la dérivation de $\Delta\,(\partial G/\partial T)_P = 0$ et $\Delta\,(\partial G/\partial P)_T = 0$ par rapport à T et P, on aura

$$\Delta\,(\partial^2 G/\partial T^2)_P\,dT + \Delta\,(\partial^2 G/\partial T\partial P)_P dP = 0$$

et

$$\Delta\,(\partial^2 G/\partial P\,\partial T)_P dT + \Delta\,(\partial^2 G/\partial P^2)_T dP = 0$$

ou en conformité avec les valeurs des dérivées secondes

$$\left.\begin{aligned} -(\Delta C_P/T)\,dT + \Delta\,(\partial V/\partial T)_P\,dP = 0 \\ \Delta\,(\partial V/\partial T)_P\,dT + \Delta\,(\partial V/\partial P)_T\,dP = 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII.40)}$$

d'où, après l'élimination de dP et dT, on obtient

$$\Delta C_P \Delta\,(\partial V/\partial P)_T dP + T\,[\Delta\,(\partial V/\partial T)_P]^2 = 0 \qquad \text{(VII.41)}$$

Les équations (VII.40) et (VII.41) ont été déduites par Ehrenfest (1933) qui a établi l'existence des transformations de phase de second ordre. L'équation (VII.41) est analogue à (VII.1).

CHAPITRE VIII

SOLUTIONS

§ 1. NOTIONS ET DÉFINITIONS FONDAMENTALES

On appelle solution un système homogène thermodynamiquement stable de composition variable, solide, liquide ou gazeux ayant au moins deux constituants. Chacun des constituants est formé par des particules identiques ou des particules différentes (par exemple associées) qui forment une phase commune et se trouvent l'une avec l'autre en équilibre non freiné *. A titre d'exemple on peut citer l'eau de mer, l'air, un certain nombre d'alliages.

Du point de vue thermodynamique tous les constituants de la solution sont équivalents. Leur division en solvants et solutés n'a aucune importance de principe et est parfois conventionnelle. On appelle généralement solvant le constituant dont la quantité domine; c'est souvent le constituant qui une fois ajouté ne provoque pas l'hétérogénéisation de la solution; si dans ces conditions un des constituants se trouve à l'état d'agrégation liquide et si les autres sont des corps solides ou des corps gazeux, on considère que le liquide est un solvant, même si les autres corps sont présents en plus grande quantité.

Par la suite, notre attention se portera surtout sur les systèmes binaires, car, d'une part, ils représentent les systèmes les plus simples et, d'autre part, un grand nombre de lois obtenues pour ceux-ci peuvent être appliquées aux solutions constituées par un plus grand nombre de constituants. Convenons de noter les caractéristiques du solvant par l'indice 1 et les caractéristiques du soluté (des solutés) par l'indice 2 (3, 4 etc.).

On exprime généralement la composition quantitative de la solution comme suit.

Fractions molaires. Conformément à l'équation (I.9) à l'aide de laquelle on exprime la concentration en fractions molaires, pour le système composé par K constituants

$$\left.\begin{aligned} N_1+N_2+N_3+\ldots+N_k&=1\\ dN_k=-dN_1-dN_2-dN_3-\ldots-dN_{k-1}&\end{aligned}\right\}\qquad\text{(VIII.1)}$$

* En pratique on a souvent à faire à des solutions solides en équilibre freiné (voir par exemple page 17).

Dans des cas particuliers (par exemple, pour les alliages) les fractions molaires deviennent des fractions atomiques.

On peut également rattacher aux moyens d'expression de la concentration, qui se basent sur la constance de la quantité de la solution, la fraction gravimétrique (masse du constituant par unité de masse de la solution), la fraction volumétrique (volume du constituant par unité de volume de la solution) et la molarité (nombre de moles du constituant par unité de volume de la solution). Ce dernier procédé est l'expression de la concentration molaire-volumique. Dans ce cas en qualité d'unité de volume on prend 1 l. Le terme *molarité* sert à exprimer la concentration, le volume de la solution étant constant (on peut y rapporter aussi la normalité et le titre) *.

On emploie aussi l'expression de la concentration si la quantité de constituant de la solution est rapportée à une quantité déterminée de solvant. Ce rapport *molaire-pondéral* est le nombre de moles du constituant se rapportant à la quantité pondérale déterminée d'un autre constituant (qui est généralement le solvant). Ce moyen d'expression de la composition est surtout mis en jeu pour les solutions aqueuses. En qualité d'unité de masse on adopte 1000 g (55,51 moles) d'eau ; alors la *molalité*

$$m = \frac{n^2}{1000 \text{ g } H_2O} \qquad \text{(VIII.2)}$$

Plus rarement on utilise la *rapport molaire*, c'est-à-dire le nombre de moles du costituant par 1 mole d'un autre constituant (qui est généralement le solvant), ainsi que la masse du soluté par l'unité de masse du solvant.

Le premier moyen est le plus utilisé (surtout pour les études théoriques), car un grand nombre de propriétés des solutions trouvent une expression la plus simple en nombres relatifs de molécules.

L'utilisation de la concentration volumique aboutit à des résultats qui dépendent de la température ; ceci n'est pas tout à fait commode pour les cas où le mélange est accompagné d'un changement de volume, c'est pourquoi il vaut mieux l'appliquer pour le cas des transformations isochores-isothermiques.

On ne peut procéder à la comparaison de la solubilité (du pouvoir dissolvant) de différents corps que si l'on met en jeu des moyens identiques afin de mesurer la composition. Cette nécessité est illustrée par les données concernant la solubilité du soufre dans différents solvants à 25 °C :

	N_2	Pourcentage en poids	g/l
Benzène	0,641	2,07	18,5
Toluène	0,735	2,02	17,8

* On mentionne au besoin si la solution est, par exemple, normale vis-à-vis de la réaction de neutralisation, d'oxydation ou d'une autre réaction quelconque.

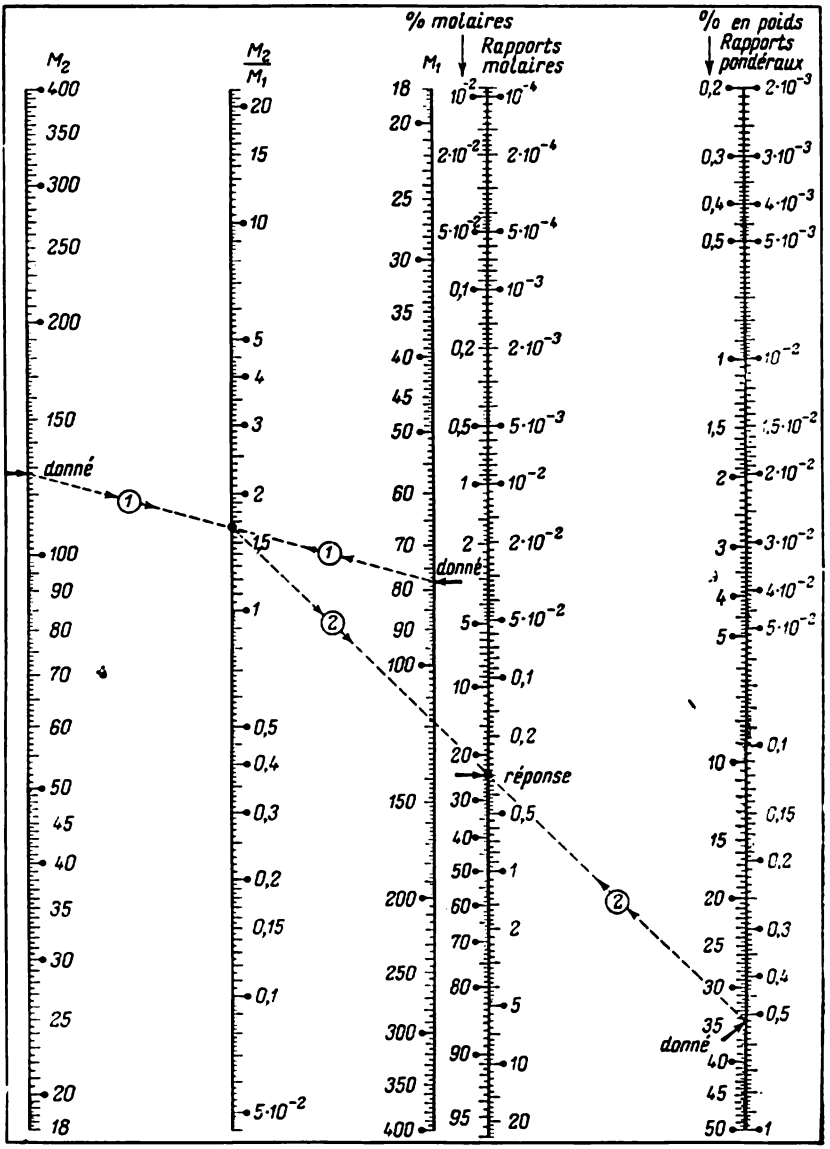


Fig. 70. Nomogramme pour les calculs correctifs de la concentration des solutions [D100].

Les chiffres dans les cercles indiquent la séquence des opérations au cours du calcul. (Voir l'exemple 1.)

Pour conclure, introduisons les notions suivantes:

1) le volume de 1 mole de solution représente la quantité de solution où

$$n_1 + n_2 + n_3 + \ldots = 1$$

2) *masse moléculaire moyenne* de la solution

$$M_{\text{moy}} = \Sigma N_i M_i \qquad \text{(VIII.3)}$$

Exemple 1. La solubilité du naphtalène dans le benzène à $t = 20$ est égale à 34,3 % en poids. Calculer la fraction molaire du naphtalène.

Solution. Conformément à (I.9)

$$N_{C_{10}H_8} = \frac{34,3/128}{34,3/128 + 65,7/78} = 0,241$$

Il est facile d'obtenir le même résultat à l'aide du nomogramme (fig. 70), en reliant le point $M_2 = M_{C_{10}H_8} = 128$ (première échelle) au point $M_1 = M_{C_6H_6} = 78$ (troisième échelle), on obtient alors sur la deuxième échelle $M_2/M_1 = 1,64$. En reliant ensuite ce point au point 34,3 % (cinquième échelle), on trouve sur la quatrième échelle la réponse: 24 % molaires, c'est-à-dire $N_2 = 0,24$.

Exemple 2. A $t = 20$ la densité d'une solution aqueuse d'alcool méthylique de 10 % est égale à 0,9815 g/cm³. Exprimer la concentration de la solution dans les différentes unités.

Solution. 100 ml de solution pesant 98,15 g contiennent $0,10 \cdot 98,15 = 9,82$ g ou $9,82 : 32 = 0,31$ mole de CH_3OH et $98,15 - 9,82 = 88,33$ g ou $88,33 : 18 = 4,90$ moles de H_2O. 1. Fraction molaire de l'alcool

$$N_{CH_3OH} = 0,31 : (0,31 + 4,90) = 0,059, \quad N_{H_2O} = 1 - 0,059 = 0,941$$

2. Molalité de la solution en conformité avec l'équation (VIII.2)

$$m = 0,31 \cdot 1000 : 88,33 = 3,51$$

3. La concentration volumique est égale à $9,82 : 32 = 0,31$ mole d'alcool pour 100 ml de solution.

4. La concentration pondérale est égale à $9,82 : 88,33 = 0,111$ g de CH_3OH pour 1 g de H_2O.

Exemple 3. A $t = 15$ la densité de la solution de H_2SO_4 contenant 5 moles d'acide dans 1 l de solution est égale à 1,2894 g/ml. Calculer la fraction molaire de l'acide et la molalité de la solution ainsi que sa masse moléculaire moyenne.

Solution. 5 moles de H_2SO_4 pèsent $5 \cdot 98 = 490$ g. $1289,4 - 490 = 799,4$ g $= 44,41$ moles de H_2O correspondent à 1 l de solution. C'est pourquoi

$$m = \frac{5 \cdot 1000}{799,4} = 6,254 \quad \text{et} \quad N_{H_2SO_4} = \frac{6,254}{6,254 + 55,51} = 0,101$$

Conformément à (VIII.3) la masse moléculaire moyenne de la solution est égale à $M_{\text{moy}} = 0,101 \cdot 98 + 0,899 \cdot 18 = 26,1$.

§ 2. GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

Chaque propriété extensive de la solution dépend de sa composition. En ajoutant un corps dans une solution, la composition de cette dernière change continûment, c'est pourquoi le changement d'une

propriété extensive quelconque de la solution dépend aussi de la composition, c'est-à-dire de la quantité de corps ajouté. Lorsque d'après le changement de la propriété extensive (par exemple, du volume) de la solution, on veut évaluer l'importance de cette propriété du constituant dans la solution de composition considérée, il est indispensable d'ajouter à la solution une quantité de corps telle que pratiquement la composition de la solution ne change pas. Cette opération peut être effectuée de deux manières : 1) ajouter 1 mole de constituant à une très grande quantité de solution de composition donnée ; 2) ajouter à la quantité finie de la solution de composition donnée une quantité infinitésimale de constituant et calculer le changement obtenu de la propriété pour 1 mole de corps ajouté. Le changement de la propriété ainsi calculé (à condition de la constance de P et T) est appelé *grandeur molaire partielle* $\overline{X}_i$ (Lewis, 1907). Par conséquent

$$\overline{X}_i = (\partial X_{\text{gén}}/\partial n_i)_{P,\,T,\,n_j} \qquad \text{(VIII.4)}$$

où $X_{\text{gén}}$ est une propriété extensive quelconque de la solution (V, S, U, H, F, G, C_P, C_V), $\overline{X}_i$ la propriété molaire partielle correspondante du constituant considéré, c'est-à-dire $\overline{V}_i$, $\overline{S}_i$, etc. (les indices correspondent aux conditions de réalisation de l'expérience, c'est-à-dire à la constance de P et T et de la composition de la solution).

Donc, pour déterminer la valeur numérique d'une propriété molaire partielle quelconque du constituant de la solution, il est toujours indispensable de mentionner sa composition.

En thermodynamique des solutions, on se sert largement des équations exprimant le changement des propriétés avec le changement de composition. C'est pourquoi les grandeurs molaires partielles jouent en thermodynamique des solutions le même rôle que les grandeurs molaires en thermodynamique des corps purs *.

Si l'on désigne par y et x deux propriétés du corps pur liées par l'équation

$$y = \partial X_{\text{gén}}/\partial x$$

on aura conformément à l'équation (VIII.4) :

$$\overline{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i}\,\frac{\partial X_{\text{gén}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\,\frac{\partial X_{\text{gén}}}{\partial n_i} = \frac{\partial \overline{X}_i}{\partial x}$$

C'est pourquoi les équations qui sont valables pour le corps pur le sont aussi pour le constituant de la solution, mais au lieu des propriétés molaires ce sont seulement les propriétés molaires partielles correspondantes qui y figurent.

* D. Mendéléev a souligné dès 1885 l'importance de l'utilisation des dérivées des propriétés de la solution par rapport à sa composition lors de l'étude des propriétés des solutions ; M. Vrevski (1900) a fait appel aux grandeurs molaires partielles sous forme de chaleurs différentielles (voir pages 255, 316).

De cette façon les équations (V.24), (V.25), (VI.32) et (VI.39) prennent respectivement la forme

$$(\partial \overline{G}_i/\partial T)_{P,N} = -\overline{S}_i \qquad \text{(VIII.5)}$$

$$(\partial \overline{G}_i/\partial P)_{T,N} = \overline{V}_i \qquad \text{(VIII.6)}$$

$$(\partial \ln f_i/\partial P)_{T,N} = \overline{V}_i/RT \qquad \text{(VIII.7)}$$

$$(\partial \ln f_i/\partial T)_{P,N} = (\overline{H}_i^\circ - \overline{H}_i)/RT^2 \qquad \text{(VIII.8)}$$

où $\overline{H}_i^\circ$ est l'enthalpie molaire partielle du constituant à son état standard sous forme de gaz idéalisé (l'indice N indique l'invariabilité de la composition).

Si, pour le calcul de la fugacité du constituant pur, on a utilisé l'équation (VI.32) (voir page 152), il est indispensable de se fonder sur l'équation (VIII.7) pour le calcul de la fugacité du constituant de la solution (mélange) gazeuse. Après avoir représenté le volume molaire partiel par l'équation $\overline{V}_i = V_{\text{parf}} - \alpha_i$, c'est-à-dire procédé comme pour la déduction de l'équation pour le calcul de la fugacité du gaz pur, et intégré l'équation (VIII.7) dans les limites de $P^\star$ à P, on aura

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\star} = RT \ln \frac{P}{P^\star} - \int_0^P \alpha_i \, dP$$

Compte tenu que $P_i^\star = f_i^\star$, on aura conformément à la loi de Dalton (VI.14) l'équation

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i + \int_0^P (\overline{V}_i - V_{\text{parf}}) \, dP \qquad \text{(VIII.9)}$$

La variation de f_i du mélange gazeux en fonction de T est exprimée par l'équation (VIII.8) où $\overline{H}_i^\circ = H_i$ (car dans le mélange des gaz parfaits $\overline{H}_i = H_i$).

Pour les calculs dans les systèmes binaires, on utilise largement les *grandeurs molaires* dites *apparentes* (ce qui est le plus indiqué pour le soluté)

$$\Phi_{X_2} = (X_{\text{gén}} - n_1 X_1)/n_2$$

ou bien pour le cas de la solution aqueuse

$$\Phi_{X_2} = (X_{\text{gén}} - 55{,}51 X_1)/m \qquad \text{(VIII.10)}$$

Alors l'équation pour la solution binaire $X_{\text{gén}} = n_1 X_1 + n_2 \Phi_{X_2}$ coïncide formellement avec la relation exprimant l'additivité de la propriété X.

Il faut prendre en considération les faits suivants.

1. Il ne faut pas identifier les grandeurs molaires partielles avec les potentiels chimiques. Ceci est bien évident si l'on compare l'équation (V.39) à (VIII.4). Seule l'énergie molaire partielle de Gibbs est un potentiel chimique.

2. Les grandeurs molaires partielles expriment les changements des propriétés, c'est pourquoi il ne faut pas les identifier avec les grandeurs molaires respectives. Les premières peuvent avoir des valeurs qui seraient absurdes pour les secondes (ainsi, contrairement aux volumes molaires, les volumes molaires partiels peuvent être négatifs et augmenter avec l'accroissement de la pression).

1. Equations fondamentales

De l'expression

$$(dX_{\text{gén}})_{P,T} = (\partial X_{\text{gén}}/\partial n_1)_{P,T,n_j}\, dn_1 + (\partial X_{\text{gén}}/\partial n_2)_{P,T,n_j}\, dn_2 + (\partial X_{\text{gén}}/\partial n_3)_{P,T,n_j}\, dn_3 + \ldots + (\partial X_{\text{gén}}/\partial n_k)_{P,T,n_j}\, dn_k$$

il résulte que

$$(dX_{\text{gén}})_{P,T} = \overline{X}_1 dn_1 + \overline{X}_2 dn_2 + \overline{X}_3 dn_3 + \ldots + \overline{X}_k dn_k \quad \text{(VIII.11)}$$

Les grandeurs molaires partielles dépendent de la composition de la solution, c'est-à-dire qu'elles sont définies par la relation $n_1 : n_2 : n_3 : \ldots : n_k$. Si à P, T = const la composition ne change pas, les grandeurs molaires partielles restent aussi constantes. Par conséquent, en intégrant (VIII.11) à condition que $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$, $\overline{X}_3$, ... = = const, ce qui signifie que tous les constituants sont additionnés dans la proportion correspondant à leur rapport dans la solution initiale, on obtiendra l'équation

$$X_{\text{gén}} = n_1\overline{X}_1 + n_2\overline{X}_2 + n_3\overline{X}_3 + \ldots + n_k\overline{X}_k \quad \text{(VIII.12)}$$

dont la constante d'intégration est nulle, car pour n_1, n_2, n_3, ..., $n_k = 0$ on a $X_{\text{gén}} = 0$.

L'équation (VIII.12) peut également être obtenue à partir des considérations suivantes: si $X_{\text{gén}}$ est une propriété extensive quelconque de la solution contenant n_1, n_2, n_3, etc., moles de constituants, l'addition à une très grande quantité de solution de n_1 moles du premier constituant entraînera une augmentation de $n_1\overline{X}_1$ de la propriété étudiée ; ensuite l'addition de n_2 moles du deuxième constituant entraînera un accroissement de la propriété de $n_2\overline{X}_2$, etc. L'accroissement général de la propriété ne dépend pas de l'ordre d'addition des constituants: il est égal à $X_{\text{gén}}$, car à la fin de toutes les opérations, il devra se former une solution ayant la même composition que précédemment et en quantité telle qu'elle contiendra n_1 moles du premier constituant, n_2 moles du deuxième, etc.

Pour le cas de 1 mole de solution, (VIII.11) prendra la forme

$$dX_{P,T} = \overline{X}_1\,dN_1 + \overline{X}_2\,dN_2 + \overline{X}_3\,dN_3 + \ldots + \overline{X}_k\,dN_k \qquad \text{(VIII.13)}$$

pour la solution aqueuse binaire

$$X = 55{,}51\overline{X}_1 + m\overline{X}_2 \qquad \text{(VIII.14)}$$

Considérant n_1, n_2, n_3, etc., ainsi que $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$, $\overline{X}_3$, etc., comme des variables dans (VIII.12), c'est-à-dire en supposant que la solution change de composition, on trouvera après la différentiation

$$(dX_{\text{gén}})_{P,T} = n_1\,d\overline{X}_1 + n_2\,d\overline{X}_2 + \ldots + n_k\,d\overline{X}_k + \overline{X}_1\,dn_1 + \\ + \overline{X}_2\,dn_2 + \ldots + \overline{X}_k\,dn_k \qquad \text{(VIII.15)}$$

Par résolution conjointe des équations (VIII.15) et (VIII.11), on aura

$$n_1\,d\overline{X}_1 + n_2\,d\overline{X}_2 + \ldots + n_k\,d\overline{X}_k = 0 \qquad \text{(VIII.16)}$$

Les équations (VIII.12) et (VIII.16) sont dites *équations de Gibbs* (1876)-*Duhem* (1886).

Pour le cas de 1 mole de solution, (VIII.16) se transforme en équation

$$N_1\,d\overline{X}_1 + N_2\,d\overline{X}_2 + \ldots + N_k\,d\overline{X}_k = 0 \qquad \text{(VIII.17)}$$

dont l'intégration permet de calculer la dépendance de la grandeur molaire partielle d'un des constituants par rapport à la concentration, si elle est connue pour l'autre (les autres) constituant(s).

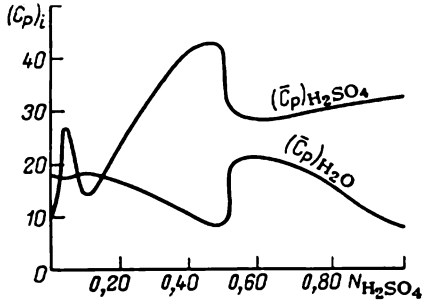


Fig. 71. Chaleurs molaires partielles de H_2O et de H_2SO_4 dans les solutions d'acide sulfurique (t=15).

Etant donné que le nombre de concentrations indépendantes est inférieur de l'unité au nombre de constituants, on pourra, en adoptant en qualité de variable indépendante N_2, écrire (VIII.17) sous la forme

$$N_1 \frac{\partial \overline{X}_1}{\partial N_2}\,dN_2 + N_2 \frac{\partial \overline{X}_2}{\partial N_2}\,dN_2 = 0$$

ou bien après la réduction par dN_2 et la transformation

$$\frac{\partial \overline{X}_1/\partial N_2}{\partial \overline{X}_2/\partial N_2} = -\frac{N_2}{N_1} \qquad \text{(VIII.18)}$$

De l'équation (VIII.18) il résulte que :

1) les dérivées $\partial\overline{X}_1/\partial N_2$ et $\partial\overline{X}_2/\partial N_2$ sont toujours de signe opposé ;

2) pour $N_1 = N_2 = 0{,}5$ $\partial\overline{X}_1/\partial N_2 = -\partial\overline{X}_2/\partial N_2$, c'est-à-dire que les inclinaisons des courbes $\overline{X}_1 = \varphi(N_2)$ et $\overline{X}_2 = \varphi(N_2)$ ne se distinguent que par le signe ;

3) si un maximum existe sur une courbe, il y aura sur l'autre un minimum pour la même composition.

Ces conclusions sont illustrées par la figure 71.

Pour conclure, examinons un système binaire équilibré à deux phases où la température, la pression et la composition subissent une variation infinitésimale. Alors l'équilibre n'est pas rompu, c'est-à-dire que

$$d\overline{G}'_1 = d\overline{G}''_1 \quad \text{et} \quad d\overline{G}'_2 = d\overline{G}''_2$$

En exprimant la composition des phases coexistantes au moyen de la fraction molaire du deuxième constituant, on aura

$$\left.\begin{aligned}
&(\partial\overline{G}'_1/\partial T)_{P,\,N'_2}\,dT + (\partial\overline{G}'_1/\partial P)_{T,\,N'_2}\,dP + (\partial\overline{G}'_1/\partial N'_2)_{P,\,T}\,dN'_2 = \\
&\quad = (\partial\overline{G}''_1/\partial T)_{P,N''_2}\,dT + (\partial\overline{G}''_1/\partial P)_{T,\,N''_2}\,dP + (\partial\overline{G}''_1/\partial N''_2)_{P,\,T}\,dN''_2 \\
\text{et}\quad &(\partial\overline{G}'_2/\partial T)_{P,\,N'_2}\,dT + (\partial\overline{G}'_2/\partial P)_{T,\,N'_2}\,dP + (\partial\overline{G}'_2/\partial N'_2)_{P,\,T}\,dN'_2 = \\
&\quad = (\partial\overline{G}''_2/\partial T)_{P,\,N''_2}\,dT + (\partial\overline{G}''_2/\partial P)_{T,\,N''_2}\,dP + (\partial\overline{G}''_2/\partial N''_2)_{P,\,T}\,dN''_2
\end{aligned}\right\} \quad \text{(VIII.19)}$$

Pour la transformation de ces équations, dérivons (VIII.13), écrite pour $X = G$, deux fois en N_2 :

$$(\partial^2 G/\partial N_2^2) = -(\partial\overline{G}_1/\partial N_2) + (\partial\overline{G}_2/\partial N_2)$$

Conformément à (VIII.18)

$$(\partial\overline{G}_2/\partial N_2)_{P,\,T} = -\frac{N_1}{N_2}(\partial\overline{G}_1/\partial N_2)_{P,\,T}$$

De ces équations il résulte que

$$\left.\begin{aligned}
(\partial\overline{G}_1/\partial N_2)_{P,\,T} &= -N_2\,(\partial^2 G/\partial N_2^2)_{P,\,T} \\
(\partial\overline{G}_2/\partial N_2)_{P,\,T} &= N_1\,(\partial^2 G/\partial N_2^2)_{P,\,T}
\end{aligned}\right\} \quad \text{(VIII.20)}$$

En portant dans l'équation (VIII.19) les valeurs des dérivées correspondantes, calculées à l'aide des équations (VIII.6, 5, 20), nous obtenons

$$\left.\begin{aligned}
&(\overline{S}'_1 - \overline{S}''_1)\,dT + (\overline{V}''_1 - \overline{V}'_1)\,dP - N''_2\,(\partial^2 G''/\partial N''^2_2)\,dN''_2 + \\
&\qquad\qquad + N'_2\,(\partial^2 G'/\partial N'^2_2)\,dN'_2 = 0 \\
\text{et}\quad &(\overline{S}'_2 - \overline{S}''_2)\,dT + (\overline{V}''_2 - \overline{V}'_2)\,dP + N''_1\,(\partial^2 G''/\partial N''^2_2)\,dN''_2 - \\
&\qquad\qquad - N'_1\,(\partial^2 G'/\partial N'^2_2)\,dN'_2 = 0
\end{aligned}\right\} \quad \text{(VIII.21)}$$

Cette équation sera utilisée ultérieurement pour résoudre quelques problèmes particuliers.

La généralisation des équations (VIII.21) aux systèmes bi- et polyphasés à plusieurs constituants a été faite par A. Storonkine (1948). Il a mis en jeu les

équations trouvées pour résoudre un certain nombre de problèmes de la théorie thermodynamique des systèmes à plusieurs constituants aussi bien sous forme générale que pour les cas particuliers (les variations de pression et de température des phases coexistantes en fonction de leur composition sont examinées plus en détail). Les résultats de ces études sont réunis dans la monographie [B73].

Exemple 4. La densité de la solution aqueuse d'alcool, contenant 60 % en poids de CH_3OH est égale à 0,8946 g/cm³, tandis que le volume molaire partiel de l'eau qu'elle contient est égal à 16,8 cm³/mole. Calculer le volume molaire partiel de l'alcool dans cette solution.

Solution. Le volume total de 1 mole de solution est égal à

$$\frac{0,5424\cdot 18+0,4576\cdot 32}{0,8946}=27,3$$

C'est pourquoi $27,3=16,8\cdot 0,5425+\overline{V}_{CH_3OH}\cdot 0,4576$, d'où $\overline{V}_{CH_3OH}=39,8$.

2. Méthodes de calcul

Si la relation $X_{gén}=\varphi(n_i)$ est connue, $\overline{X}_i$ est déterminé par la dérivation de $X_{gén}$ par rapport à n_i et, en substituant dans l'équation obtenue la valeur correspondante de n_i, on trouve $\overline{X}_i$ pour la solution de composition donnée. Cette méthode est assez compliquée; il convient de traiter les données expérimentales d'une manière suffisamment précise, pour que l'équation obtenue soit vérifiée dans tout l'intervalle des compositions étudié.

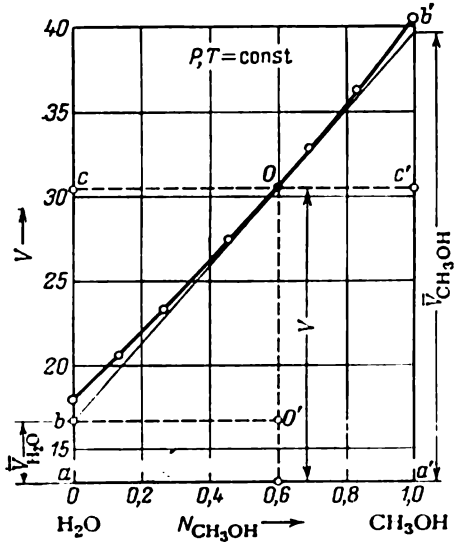


Fig. 72. Détermination des grandeurs molaires partielles par la méthode des intersections. (Voir l'exemple 6.)

Examinons deux méthodes graphiques. Si les propriétés des solutions sont connues (par exemple, les volumes contenant dans une quantité identique de solvant différentes quantités de n_2), on obtien-

dra, en construisant le diagramme $X_{\text{gén}} = \varphi(n_2)$, une courbe dont la pente donne $\overline{X}_2$ en un point quelconque, c'est-à-dire pour une solution de composition quelconque. Parmi les défauts de la méthode, on peut mentionner une précision relativement faible, une grande quantité de travail nécessitée par la conversion des concentrations pondérales en concentrations molaires et l'impossibilité de trouver directement les grandeurs molaires partielles des deux constituants.

La *méthode des intersections* donne la possibilité de calculer simultanément $\overline{X}_1$ et $\overline{X}_2$: la propriété de la solution étudiée est portée sur le diagramme comme fonction de la composition (fig. 72 *). Au point correspondant à la composition donnée, on trace la tangente à la courbe qui lors de l'intersection avec les ordonnées $N_1 = 1$ et $N_2 = 1$ donne respectivement les grandeurs molaires partielles du premier et du second constituant pour la composition correspondant au point de contact.

Puisque $ab = ac - co \cdot \text{tg}\, \widehat{cob}$, pour démontrer l'égalité $ab = \overline{X}_1\,(\overline{V}_1)$ il faut montrer que

$$\overline{X}_1 = X - N_2\,(\partial X/\partial N_2) \qquad \text{(VIII.22)}$$

Comme la composition de la solution est une propriété intensive, on peut la modifier de plusieurs manières. Pour le cas considéré, il est plus commode de modifier la composition en laissant n_2 constant de manière que N_2 ne dépend que de n_1. Etant donné que $X = X_{\text{gén}}/(n_1 + n_2)$

$$dX = dX_{\text{gén}}/(n_1 + n_2) - X_{\text{gén}}\, dn_1/(n_1 + n_2)^2$$

et

$$dN_2 = -n_2 dn_1/(n_1 + n_2)^2$$

d'où

$$\overline{X}_1 = X + N_2\,[dX_{\text{gén}}(n_1 + n_2)/n_2 dn_1 - X_{\text{gén}}/n_2] =$$
$$= X + \partial X_{\text{gén}}/\partial n_1 - X_{\text{gén}}/(n_1 + n_2) = X + \overline{X}_1 - X$$

ce qu'il fallait démontrer.

On peut démontrer de la même façon que $a'b' = \overline{X}_2\,(\overline{V}_2)$.

De la rectitude de la ligne bob' résulte directement l'équation (VIII.12) (pour la solution binaire). La figure 72 montre que si une des grandeurs molaires partielles s'accroît avec l'augmentation de la concentration, l'autre diminue et que

$$\lim_{N_1 \to 0} \overline{X}_1 = X_1^\circ$$

alors que

$$\lim_{N_1 \to 0} \overline{X}_2 = \text{const}_1\ (\neq X_2^\circ)$$

* Si l'on observait une solubilité limitée (par exemple, pour le cas où un des constituants est un corps solide), la courbe $X = \varphi(N_2)$ serait évidemment rompue au point correspondant à la concentration de la solution saturée.

et au contraire

$$\lim_{N_2 \to 0} \overline{X}_2 = X_2^\circ$$

alors que

$$\lim_{N_2 \to 0} \overline{X}_1 = \text{const}_2 \, (\neq X_1^\circ)$$

A l'aide de la figure 72, on peut justifier l'équation (VIII.17) pour une solution binaire. Transférons mentalement le point o dans un sens ou dans l'autre à une distance infinitésimale ; ceci correspondra au changement infinitésimal de composition de la solution. Alors les grandeurs molaires partielles subiront des accroissements de signe opposé $d\overline{X}_1$ et $d\overline{X}_2$. Les points étant très rapprochés, les segments des tangentes compris entre les points de contact et les ordonnées correspondantes peuvent être considérés comme les rayons r_1 et r_2, et les segments $d\overline{X}_1$, $d\overline{X}_2$ comme les arcs correspondant à ces rayons. Les arcs sont proportionnels aux rayons, c'est-à-dire que $r_1/r_2 = -d\overline{X}_1/d\overline{X}_2$, et de la similitude des triangles il s'ensuit que $r_1/r_2 = N_2/N_1$; par la combinaison des deux dernières équations, on aura $N_1 d\overline{X}_1 + N_2 d\overline{X}_2 = 0$.

Exemple 5. Pour le système H_2O — NaCl

$$V_{\text{gén}} = 55{,}51 V_{H_2O} + 16{,}4 n_{NaCl} + 2{,}5 n_{NaCl}^2 - 1{,}2 n_{NaCl}^3$$

Calculer les volumes molaires partiel et apparent du chlorure de sodium dans sa solution aqueuse demi-molaire.

Solution. Conformément à l'équation (VIII.4)

$$\overline{V}_{NaCl} = 16{,}4 + 5 n_{NaCl} - 3{,}6 n_{NaCl}^2$$

Pour $m = 0{,}5$, la valeur $\overline{V}_{NaCl} = 18{,}0$.

Vu que pour $m = 0{,}5$ $V_{\text{gén}} = 1008{,}675$, d'après l'équation (VIII.10)

$$\Phi_{V_2} = (1008{,}675 - 1000) : 0{,}5 = 17{,}35$$

Exemple 6. On donne ci-dessous les densités des solutions aqueuses de l'alcool méthylique à $t = 20$:

$[CH_3OH]$, % en poids	0	20	40	60	80	90	100
ρ, g/cm³	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Calculer à l'aide de la méthode des intersections $\overline{V}_{H_2O}$ et $\overline{V}_{CH_3OH}$ pour les concentrations mentionnées.

Solution. En procédant à la conversion des densités en volumes spécifiques, et ensuite en volumes molaires conformément à l'équation (VIII.3), on construit le diagramme $V = \varphi\,(N_{CH_3OH})$ (voir fig. 72). Ensuite, après avoir tracé les tangentes à la courbe aux points correspondant aux concentrations mentionnées, on calcule $\overline{V}_{H_2O}$ et $\overline{V}_{CH_3OH}$ (la figure 72 illustre la détermination de $\overline{V}_{H_2O}$ et $\overline{V}_{CH_3OH}$ pour $N_{CH_3OH} = 0{,}60$). Les résultats intermédiaires et définitifs sont réunis ci-dessous:

$[CH_3OH]$, % en poids	V, cm/g	M_{moy}	V, cm³/mole	$\overline{V}_{H_2O}$	$\overline{V}_{CH_3OH}$
20	1,035	19,8	20,4	18,0	37,8
40	1,070	21,8	23,3	17,5	39,0
60	1,118	24,4	27,3	16,8	39,8
80	1,181	27,8	32,7	15,4	40,4
90	1,219	29,7	36,3	15,0	40,5

Les résultats du calcul montrent que le processus de mélange de l'alcool avec l'eau est accompagné de la diminution du volume. Ceci est illustré par la figure 72: la courbe $V = \varphi(N_2)$ est convexe par rapport à l'axe des abscisses.

§ 3. CAPACITÉS CALORIFIQUES ET ENTHALPIES DES SOLUTIONS

1. Chaleurs molaires partielles

Conformément à (VIII.4) la grandeur $(\overline{C}_P)_i$ est définie

$$(\overline{C}_P)_i = [(\partial C_P)_{\text{gén}}/\partial n_i]_{P,\,T,\,n_j} \qquad \text{(VIII.23)}$$

L'expérience montre que les chaleurs molaires partielles peuvent être aussi bien positives que négatives. Dans le dernier cas, la courbe $X = \varphi(N_i)$ s'écarte de la droite à un tel degré que la tangente coupe l'axe $N_2 = 1$ au-dessous de l'axe des abscisses. Les valeurs de $(\overline{C}_P)_2 < 0$ sont observées dans certaines solutions aqueuses d'électrolytes et sont probablement liées à l'hydratation importante des ions (c'est également pour cette raison que les valeurs de $\overline{V}_2$ peuvent être aussi négatives).

En vertu de l'équation (VIII.10), on aura pour les solutions aqueuses

$$(\overline{C}_P)_2 = (\partial C_P)_{\text{gén}}/\partial m = m\,\partial\Phi_C/\partial m + \Phi_C$$

ou

$$(\overline{C}_P)_2 = (\sqrt{m}/2)\,(d\Phi_C/d\sqrt{m}) + \Phi_C \qquad \text{(VIII.24)}$$

Cette équation donne la possibilité de calculer $(\overline{C}_P)_2$ du diagramme $\Phi_C = \varphi(\sqrt{m})$. En combinant (VIII.24) avec (VIII.10) et (VIII.14), écrites pour la capacité calorifique, on obtient

$$(\overline{C}_P)_1 - (\overline{C}^\circ_P)_1 = -\frac{m}{55{,}51}\left(\frac{\sqrt{m}}{2}\,\frac{d\Phi_C}{d\sqrt{m}}\right) \qquad \text{(VIII.25)}$$

De cette manière, en vertu de la mesure de la capacité calorifique générale de la solution C_P (1000 g de H_2O + m moles de soluté), on peut calculer Φ_C, $(\overline{C}_P)_2$ et $(\overline{C}_P)_1 - (\overline{C}^\circ_P)_1$.

Pour les solutions d'électrolytes, on pourra considérer (Rossini)

$$\Phi_C = \Phi^\star_C + A\sqrt{m} \qquad \text{(VIII.26)}$$

où

$$\Phi^\star_C = \Phi^\circ_C = (\overline{C}^\circ_P)_2$$

En combinant (VIII.26) avec les équations (VIII.24) et (VIII.25), on aura

$$(\overline{C}_P)_2 = (\overline{C}^\circ_P)_2 + {}^3/_2 A\sqrt{m} \qquad \text{(VIII.27)}$$

et

$$(\overline{C}_P)_1 - (\overline{C}^\circ_P)_1 = -\frac{A}{2\cdot 55{,}51}\,m^{3/2} \qquad \text{(VIII.28)}$$

Ces deux dernières équations permettent de calculer, suivant les deux valeurs de $C_P = \varphi(m)$, les constantes $(\overline{C}_P^\circ)_1$ et A et de calculer les capacités calorifiques des constituants de la solution.

Exemple 7. En vertu des données expérimentales mentionnées ci-dessous sur la capacité calorifique des solutions aqueuses de HCl ($t = 25$), calculer les chaleurs molaires partielles et apparentes de HCl et les chaleurs molaires partielles relatives de H_2O dans les solutions de concentrations indiquées:

m	0,1	0,5	1	1,5	2
C_P, cal par $(55{,}51+m)$ moles de solution . .	996,965	986,02	974,31	964,045	954,98

Solution. Calculer d'après l'équation (VIII.10) Φ_C ($\overline{C}_P^\circ = 18$), ensuite calculer les valeurs de $\sqrt{m}$ et construire le diagramme dans les coordonnées $\Phi_C - \varphi(\sqrt{m})$ (fig. 73). Conformément à l'équation (VIII.26) évaluer au moyen du

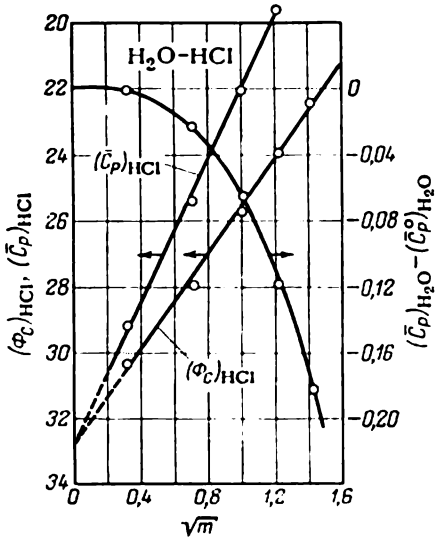


Fig. 73. Chaleurs molaires partielles et apparentes de HCl dans les solutions aqueuses ($t = 25$).
(Voir l'exemple 7.)

diagramme la capacité calorifique de HCl dans la solution infiniment diluée $\Phi_C^\star = C_P^\star = -32{,}7$ et $[d\Phi_C/d(\sqrt{m})] = 7{,}25$.

Les valeurs de $(\overline{C}_P)_2$, calculées d'après l'équation (VIII.24) ou (VIII.27), sont également portées sur la figure 73. Enfin, d'après l'équation (VIII.25) ou (VIII.28), on détermine $(\overline{C}_P)_1 - (\overline{C}_P^\circ)_1$. Les équations de calcul ont la forme:

$$(\Phi_C)_{HCl} = -32{,}7 + 7{,}25\sqrt{m}$$

$$(\overline{C}_P)_{HCl} = -32{,}7 + 10{,}7\sqrt{m}$$

$$(\overline{C}_P)_{H_2O} - (\overline{C}_P^\circ)_{H_2O} = -0{,}0652 m^{3/2}$$

2. Enthalpies molaires partielles

Conformément à (VIII.4)

$$\overline{H}_i = (\partial H_{\text{gén}}/\partial n_i)_{P,\,T,\,n_j}$$

La variation isobare de $\overline{H}_i$ avec T est exprimée par l'équation

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H_{\text{gén}}}{\partial n_i}\right)_{P,\,n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial H_{\text{gén}}}{\partial T}\right)_{P,\,n_j}$$

En vertu de (VIII.23), on obtient définitivement

$$(\partial \overline{H}_i/\partial T)_{P,\,N} = (\overline{C}_P)_i \qquad \text{(VIII.29)}$$

Chaleurs de dissolution différentielle et intégrale

Si l'on dissout 1 mole de corps dans une quantité infiniment grande de solution ou bien, ce qui est le même, si l'on ajoute à la solution de concentration donnée une quantité infiniment petite de soluté en la calculant pour 1 mole de ce dernier, on appellera alors l'effet thermique *chaleur de dissolution différentielle ou partielle*. Si l'on dissout 1 mole de corps dans une quantité de solvant pur, qui permet d'obtenir une solution de composition requise, l'effet thermique observé est alors appelé *chaleur intégrale* de dissolution. On considère comme auparavant (voir ch. III) que le système a une température identique avant et après la transformation.

Les valeurs de la chaleur de dissolution intégrale de certains corps dans l'eau figurent dans le *Tableau 11*. On peut évaluer la chaleur de dissolution des électrolytes forts dans une quantité infiniment grande d'eau conformément à la loi de Hess en soustrayant la chaleur de formation du composé de la somme des valeurs de la chaleur standard de formation des ions correspondants (*Appendice 1*). Le *Tableau 11* montre que les ordres des chaleurs de dissolution d'un grand nombre de corps et des chaleurs de réactions chimiques (chaleurs de formation) coïncident.

Sur la figure 74 sont comparées les valeurs des chaleurs de dissolution intégrales pour différents systèmes semblables (à savoir deux séries de sels — analogues dans un solvant, une série d'analogues dans des solvants apparentés, deux corps semblables dans un solvant). Les lois approchées de ce genre, qui sont des exemples des méthodes de calcul comparatif [B31], peuvent être recommandées pour l'estimation des chaleurs de dissolution.

L'image générale de la variation des chaleurs de dissolution des corps apparentés en fonction du numéro d'ordre de l'élément est donnée par la figure 75. Même si l'on tient compte de l'insuffisance des

Tableau 11

Chaleurs de dissolution intégrales ΔH°_{298} (kcal/mole) de certains corps dans l'eau

Corps à dissoudre	n*	ΔH°_{298}	Corps à dissoudre	n*	ΔH°_{298}
Corps cristallins			H_2O_2	00	—0,84
$AgNO_3$	∞	5,42	H_3PO_3	5 000	1,6
$AlCl_3$	∞	—78,12	H_2SO_4	00	—23,1
$Cd(ClO_4)_2$	∞	—27,00	H_3PO_4	400	—1,54
$CuCl_2$	∞	—12,36	$H_4P_2O_7$	∞	—3,7
$FeCl_3$	1000	—31,64	$SnCl_4$	∞	—33,94
H_3BO_3	∞	5,21	Gaz		
NH_4Cl	∞	3,53	CH_4	40 000	—3,14
NH_4HCO_3	∞	9,85	CO	60 000	—2,62
NH_4HSO_4	∞	—4,26	CO_2	1 600	—4,72
NH_4NO_3	∞	6,14	Cl_2	1 000	6,4
$(NH_4)_2SO_4$	∞	1,10	HBr	∞	—20,35
$NiCl_2$	∞	—19,88	HCl	∞	—17,88
$ZnCl_2$	∞	—17,40	HF	∞	—14,5
$ZnSO_4$	∞	—19,90	HI	∞	—19,57
Liquides			H_2S	1 500	—4,6
CH_3COOH	∞	—0,37	NH_3	100 000	—8,02
C_2H_5OH	∞	—2,39	SO_2	7 000	—9,73
HNO_3	∞	—7,95	SO_3	1	—31,7

* Nombre de moles de H_2O par une mole de corps.

données représentées sur cette figure et d'une précision peu élevée des valeurs pour certains chlorures, leur périodicité est quand même indiscutable.

Les valeurs des chaleurs de dissolution intégrale et différentielle peuvent différer d'une manière considérable. Les divergences sont particulièrement grandes dans les solutions concentrées où elles peuvent ne pas coïncider non seulement en ce qui concerne la grandeur, mais aussi en ce qui concerne le signe. Au fur et à mesure que diminue la concentration, la différence entre ces deux grandeurs diminue et lors de la dilution infinie elles deviennent égales. La chaleur de dissolution dans une solution infiniment diluée (ou dans un solvant pur) est dite *première chaleur*, par opposition à la *dernière* chaleur, c'est-à-dire à la chaleur de dissolution différentielle dans une solution saturée.

Dans les calculs thermodynamiques, on opère le plus souvent avec la chaleur de dissolution différentielle.

Supposons qu'à une solution constituée par n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté, à P, T = const, on a ajouté dn_2 moles de soluté.

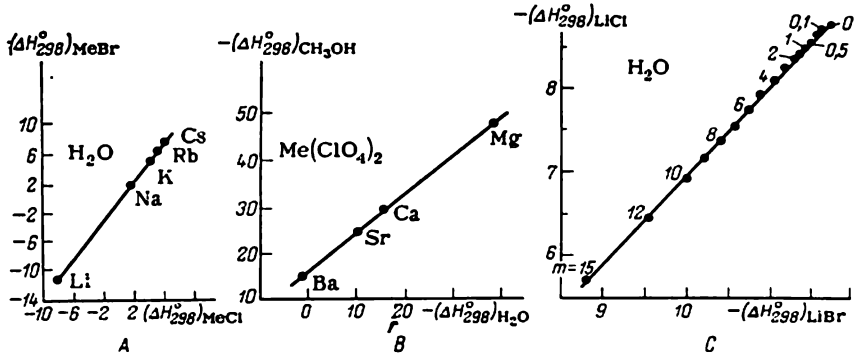


Fig. 74. Relation entre les chaleurs de dissolution intégrales:
A — des chlorures et des bromures des métaux alcalins dans l'eau; *B* — des perchlorates des éléments du sous-groupe du béryllium dans l'eau et le méthanol; *C* — des bromures et du chlorure du lithium dans l'eau à concentrations égales.

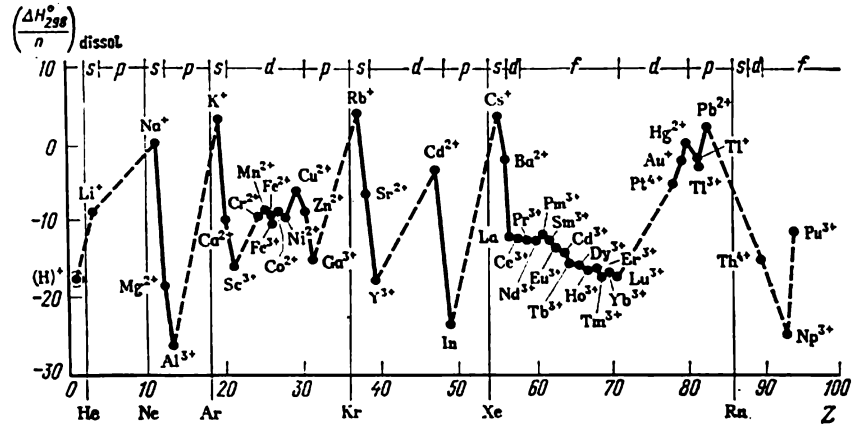


Fig. 75. Chaleur standard de dissolution $(\Delta H^\circ_{298}/n)_{dissol}$ (kcal/éq.-g) des chlorures en fonction du numéro d'ordre de l'élément Z ($n_{H_2O} = \infty$)

L'effet thermique de cette transformation est égal à

$$[H_{\text{gén}} + (\partial H_{\text{gén}}/\partial n_2)_{P,\,T,\,n_1} dn_2] - [H_{\text{gén}} + (H_2^\circ)^k dn_2]$$

où $H_{\text{gén}}$ est l'enthalpie de la solution avant le mélange, $(H_2^\circ)^k$ l'enthalpie molaire d'un corps pur à dissoudre.

De la même façon on peut obtenir l'équation qui détermine la chaleur de dilution. Après avoir rapporté les grandeurs obtenues à 1 mole de corps ajouté, c'est-à-dire après les avoir divisées respectivement par dn_2 (ou dn_1), on calcule la valeur de la chaleur de dissolution (de dilution) différentielle

$$\delta Q/\partial n_i = \bar{H}_i - H_i^\circ \qquad \text{(VIII.30)}$$

Assez souvent, on se sert de l'enthalpie relative du corps $\bar{L}_i$, c'est-à-dire de la différence entre $\bar{H}_i$ et l'enthalpie molaire du consti-

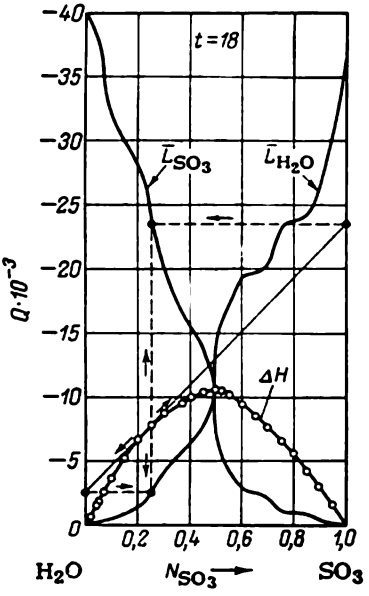


Fig. 76. Chaleurs intégrales et différentielles de dissolution et de dilution dans le système H_2O — SO_3.
(Voir l'exemple 8.)

tuant considéré à l'état standard qui n'est autre que la solution infiniment diluée *. Alors l'équation (VIII.30) prendra la forme

$$\delta Q/\partial n_2 = \bar{L}_2 - L_2 \quad \text{et} \quad \delta Q/\partial n_1 = \bar{L}_1 \qquad \text{(VIII.31)}$$

La figure 76, présentant la méthode graphique de calcul de $\bar{L}_1$ et $\bar{L}_2$ (pour $N_{SO_3} = 0{,}25$), illustre les équations (VIII.30) et (VIII.31).

* Le choix de cet état standard (au lieu de l'état des constituants purs) est particulièrement commode pour le soluté, car si les valeurs de la chaleur de dilution sont connues, sans qu'on ait de données se rapportant à la chaleur de dissolution, il sera impossible de passer, lors des calculs, de l'état de soluté pur à l'état de solution. On a intérêt à faire ce choix plutôt que de supposer que l'enthalpie est nulle à l'état initial, puisque ceci n'est possible qu'à une température déterminée.

La relation entre $\overline{L}_1$ et $\overline{L}_2$ est exprimée par l'équation (VIII.18); son intégration pour le cas donné permet de calculer $\overline{L}_2$ d'après $\overline{L}_1$ ou, au contraire, $\overline{L}_1$ d'après $\overline{L}_2$ (l'intégration est faite graphiquement).

Les chaleurs de dissolution et d'hydratation ont été étudiées par K. Michtchenko et ses collaborateurs.

Si l'on possède les données concernant la chaleur de dilution des solutions (corps A) de deux concentrations jusqu'à la dilution infinie, la chaleur de passage d'une concentration à l'autre est déterminée, en vertu de la loi de Hess, par la différence des deux premières grandeurs.

Pour la transformation

$$A \cdot nH_2O + (n_\infty - n)\, H_2O = A \cdot n_\infty H_2O = A \text{ (aqueux)}$$

l'effet thermique

$$\Delta H = \overline{H}_2^\circ + n_\infty \overline{H}_1^\circ - (n_\infty \overline{H}_1^\circ - n_1 \overline{H}_1^\circ + \overline{H}_2 + n_1 \overline{H}_1) =$$
$$= \overline{H}_2^\circ - \overline{H}_2 + n_1 (\overline{H}_1^\circ - \overline{H}_1) \qquad \text{(VIII.32)}$$

ce qui donne conformément à (VIII.10) — $\Delta H = \Phi_H - \Phi_H^\circ$ ou

$$m\,(\Phi_H - \Phi_H^\circ) = m\,(\overline{H}_2 - \overline{H}_2^\circ) + 55{,}51\,(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^\circ) \qquad \text{(VIII.33)}$$

En dérivant (VIII.33) par rapport à m et en prenant en considération (VIII.17), on aura

$$\overline{H}_2 - \overline{H}_2^\circ = \Phi_H - \Phi_H^\circ + m\, d\,(\Phi_H - \Phi_H^\circ)/dm$$

ou après la substitution

$$\overline{H}_2 - \overline{H}_2^\circ = \overline{L}_2 = \Phi_H - \Phi_H^\circ + (\sqrt{m}/2)\,[d\,(\Phi_H - \Phi_H^\circ)/d\sqrt{m}] \qquad \text{(VIII.34)}$$

En combinant les équations (VIII.34) avec (VIII.33), on calcule

$$\overline{H}_1 - \overline{H}_1^\circ = \overline{L}_1 = -\frac{m}{55{,}51}\,\frac{\sqrt{m}}{2}\,\frac{d\,(\Phi_H - \Phi_H^\circ)}{d\sqrt{m}} \qquad \text{(VIII.35)}$$

Les calculs sont exécutés en vertu des valeurs $\Phi_H - \Phi_H^\circ$ obtenues par extrapolation de la chaleur de dilution pour la dilution infinie; $\overline{L}_2$ et ensuite $\overline{L}_1$ sont calculés à l'aide du diagramme $\Phi_H - \Phi_H^\circ = \varphi\,(\sqrt{m})$ (fig. 77).

Les variations de la chaleur différentielle de dissolution et de dilution avec la variation de température en rapport avec (VIII.23) et (III.10) sont respectivement égales à

$$\partial\,(\overline{H}_2 - H_2^c)/\partial T = (\overline{C}_P)_2 - (C_P)_2^c \quad \text{et} \quad \partial\,(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^\circ)/\partial T = (\overline{C}_P)_1 - (\overline{C}_P^\circ)_1$$

Exemple 8. En mettant en jeu les valeurs de la chaleur intégrale de formation de H_2SO_4 à partir de H_2O et SO_3, présentées sur la figure 76, calculer la quantité de chaleur: 1) se dégageant en ajoutant à 100 kg de l'oléum de 29 % (% de SO_3 libre) une quantité d'eau, qui donnerait la possibilité d'obtenir une solution aqueuse de 64,4 % de H_2SO_4; 2) qu'il faut évacuer en ajoutant à 100 kg d'une solution de 40,5 % de H_2SO_4 de l'oléum de 29 % jusqu'à la teneur de 96,1 % en H_2SO_4.

Solution. 1. La fraction molaire de SO_3 dans l'oléum est égale à:

$$\left(\frac{29}{80} + \frac{71}{98}\right) : \left(\frac{29}{80} + \frac{71}{98} + \frac{71}{98}\right) = \frac{1{,}088}{1{,}813} = 0{,}60$$

et dans la solution obtenue

$$\frac{64,4}{98}: \left(\frac{64,4}{80}+\frac{35,6}{18}+\frac{64,4}{98}\right)=0,20$$

Le nombre total de moles d'oléum est égal à 1,813 et de moles de solution obtenue à 0,60/0,20 = 3. Comme la grandeur recherchée est, d'après la loi de Hess, égale à la différence entre les valeurs de la chaleur de dissolution de la

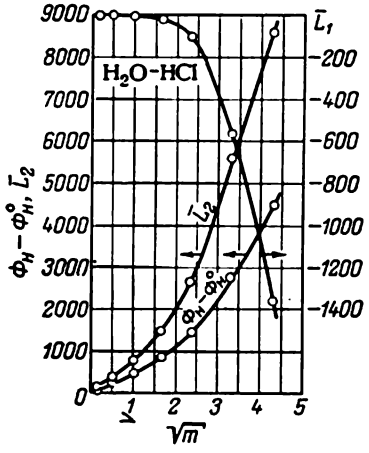


Fig. 77. Enthalpies apparentes de HCl et chaleurs de dissolution et de dilution dans le système H_2O — HCl.
(Voir l'exemple 9.)

solution initiale et de la solution finale, alors, conformément à ces données (voir fig. 76), il se dégagera lors du mélange 3·6600 — 1,813·9400 = 2760 kcal.

2. Le nombre de moles de la solution initiale est égal à

$$\frac{40,5}{98}+\frac{40,5}{98}+\frac{59,5}{18}=4,133$$

Solutions	1	2	3
$[H_2SO_4]$, % en poids	40,5	oléum	96,1
Fraction molaire de SO_3	0,10	0,60	0,40
Chaleur de dissolution intégrale (voir fig. 76)	—3600	—9400	—10 000

Le nombre de moles d'oléum ajouté est calculé d'après l'équation du bilan des matériaux $4,133 \cdot 0,10 + n \cdot 0,60 = (n + 4,133)\, 0,40$, d'où $n = 6,2$ (kg·mole).

Conformément à la loi de Hess l'effet thermique cherché est

$$\Delta H = \Delta H_3 - (\Delta H_1 - \Delta H_2)$$

ou

$$\Delta H = 10\,000\,(4,133 + 6,2) - (3600 \cdot 4,133 + 9400 \cdot 6,2) = 30\,170 \text{ kcal}$$

Exemple 9. La chaleur de dissolution de HCl dans H_2O à $t = 25$ peut être représentée par les valeurs des enthalpies apparentes relatives de HCl dans les solutions:

Composition de la solution, mole de H_2O/mole de HCl	3	5	10	20	50	200	1600
$\Phi_H-\Phi_H^\circ$, cal/mole de HCl	4470	2760	1460	850	482	249	90

Déterminer: 1) les enthalpies molaires relatives des constituants dans les solutions considérées; 2) la valeur de la chaleur de dilution de la solution contenant 1 mole de HCl dans 15 moles de H_2O, jusqu'à la dilution infinie.

Solution. 1. Après le calcul de la composition en molalités, on porte les données obtenues sur le diagramme dans les coordonnées $\Phi_H - \Phi_H^\circ = \varphi(\sqrt{m})$ (voir fig. 77). Ensuite, on trace les tangentes à la courbe (pour différentes valeurs de $\sqrt{m}$) et conformément aux équations (VIII.34) et (VIII.35) on calcule $\overline{L}_2$ et $\overline{L}_1$. Les résultats du calcul sont présentés par la figure 77.

2. $m = 3{,}701$ et $\sqrt{m} = 1{,}924$ correspondent à la solution $HCl \cdot 15H_2O$. A l'aide de la figure 77, on évalue $\Phi_H - \Phi_H^\circ = 1050$; par conséquent, la dilution est liée à un dégagement de 1050 cal.

§ 4. SOLUTIONS IDÉALES

L'interaction entre molécules d'espèces différentes et de même espèce des constituants de la solution idéale est identique (toutes les molécules ont des champs de force identiques). C'est pourquoi, si l'on remplace une partie d'un constituant quelconque par un autre, la faculté de chacun d'eux de se transformer en phase gazeuse restera la même. Mais comme cette tendance, exprimée par la fugacité du constituant, est d'autant plus grande que le liquide contient plus de molécules de ce constituant, la fugacité de ce dernier au-dessus de la solution idéale doit être proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution, c'est-à-dire que $f_i^g = \text{const}\, N_i^l$. La constante de proportionnalité est déterminée à partir de la condition initiale $N_i^l = 1$; $\text{const} = f_i^\circ$, c'est-à-dire que la constante est égale à la fugacité du constituant pur. L'égalité des fugacités du constituant de la solution dans deux phases coexistantes permet d'aboutir à la formulation définitive de la loi qui constitue un des critères de l'idéalité de la solution : *la fugacité du constituant de la solution idéale est égale à celle du constituant pur, multipliée par sa fraction molaire*, c'est-à-dire

$$f_i = f_i^\circ N_i \qquad \text{(VIII.36)}$$

La grandeur f_i° pour P et T donnés est constante. Elle est égale à la fugacité du constituant pur à une pression égale à la pression totale au-dessus de la solution. Si l'état standard du constituant est le même que pour le corps pur (à P et T identiques), l'équation (VIII.36) prendra, conformément à la définition de l'activité, la forme

$$a_i = N_i \text{ ou } \gamma_i = a_i/N_i = 1 \qquad \text{(VIII.37)}$$

La non-coïncidence du *coefficient d'activité* γ_i (voir ch. XII) avec l'unité sert de mesure de l'écart de la solution par rapport à la solution idéale, de même que l'écart de f/P par rapport à l'unité sert de mesure de l'écart des propriétés du gaz pur par rapport aux propriétés du gaz parfait (voir ch. VI).

L'équation (VIII.36) est la *loi de Raoult généralisée*. Elle est valable dans le domaine des concentrations où la solution reste idéale et où les constituants purs sont stables à la pression et à la température du mélange.

La comparaison de (VIII.36) avec les équations (VI.32) et (VIII.7) entraîne

$$\overline{V}_i = V_i^\circ \qquad \text{(VIII.38)}$$

A partir des équations (VIII.8, 36) et (VI.39), on obtient

$$\overline{H}_i = H_i^\circ \qquad \text{(VIII.39)}$$

Donc

$$(\overline{C}_P)_i = (C_P^\circ)_i \qquad \text{(VIII.40)}$$

c'est-à-dire que les volumes, les enthalpies (et les capacités calorifiques) sont additifs et ne dépendent pas de la composition. De cette manière, on en vient à cette conclusion importante : *lors de la formation de la solution idéale, il ne se produit pas de changement de volume* ($\Delta V = 0$) *et aucun effet thermique* ($\Delta H = 0$) *n'est observé*. On aura alors comme condition nécessaire non seulement la pression identique (au-dessus de la solution et au-dessus de chacun des corps purs) et les températures égales, mais aussi un état d'agrégation identique des constituants et de la solution.

Si les grandeurs mentionnées n'étaient pas additives, les fugacités des constituants de la solution idéale seraient proportionnelles aux fractions molaires à la même température et à la même pression, mais ne leur seraient pas proportionnelles lorsque les valeurs de N, P et T étaient différentes.

Il convient d'attirer ici l'attention sur deux circonstances.

1. La solution en question peut être considérée comme idéale uniquement pour le cas où les équations (VIII.36, 38, 39) sont simultanément vérifiées.

2. Il est plus facile de vérifier expérimentalement les équations (VIII.38, 39) que l'équation (VIII.40). Si l'une d'entre elles est vraie pour une solution de composition quelconque, on ne saurait en déduire l'idéalité de la solution, car il n'est pas exclu que pour les autres concentrations on observera un changement de volume et un effet thermique. Si la solution est idéale pour toutes les concentrations, le diagramme construit dans les coordonnées volume (enthalpie, capacité calorifique) — concentration (voir fig. 72) sera une droite, car les équations d'additivité des volumes molaires partiels (des enthalpies, capacités calorifiques) (VIII.14) seront transformées pour la solution idéale en équations d'additivité des grandeurs molaires correspondantes. Toutefois, on connaît des cas où la ligne représentant par exemple le changement de volume est une courbe qui coupe la droite de la solution idéale, c'est-à-dire en un seul point $\overline{X} = X_i^\circ$ (où X est V, H ou C_P).

Pour les solutions liquides, aux faibles pressions et aux températures éloignées des températures critiques, on pourra considérer la grandeur f_i° dans l'équation (VIII.36) comme égale à $(f_i^\circ)_{P_i^\circ}$, la fugacité du constituant pur se trouvant à la pression de sa vapeur saturante. Dans le cas contraire, cette simplification est inapplicable et le calcul est nécessaire d'après l'équation

$$\ln \frac{(f_i^\circ)_P}{(f_i^\circ)_{P_i^\circ}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^\circ}^{P} V_i^\circ \, dP \qquad \text{(VIII.41)}$$

que l'on obtient par intégration de (VIII.7) (compte tenu de ce que $\overline{V}_i = V_i^\circ$) dans les limites de P_i° jusqu'à la pression totale P au-dessus de la solution.

L'équation (VIII.36) est aussi applicable aux solutions gazeuses. En effet, si (VIII.38) est vraie pour le constituant du mélange gazeux, c'est-à-dire si $\overline{V}_i = V_i^\circ$ (à P et T identiques), alors $\alpha_i = \alpha$ et l'équation (VIII.9) prendra la forme

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i - \int_0^P \alpha \, dP$$

Mais le premier et le troisième terme du deuxième membre de cette équation sont, conformément à l'équation (VI.42), égaux à $RT \ln f_i^\circ$, c'est-à-dire que (VIII.9) se transforme en équation (VIII.36).

La possibilité d'utilisation de (VIII.36) pour les mélanges gazeux a une grande importance pratique, car, les données concernant la relation $\overline{V}_i = \varphi(P, T, N)$ étant bien peu nombreuses, l'équation (VIII.9) ne trouve presque pas d'application.

L'analyse des données expérimentales montre qu'aux pressions relativement faibles (de l'ordre des dizaines d'atmosphères) l'équation (VIII.36) est exacte pour les mélanges gazeux de composition quelconque. Pour un grand nombre de mélanges elle est aussi suffisamment satisfaisante aux grandes pressions (surtout pour les mélanges dont les constituants ont des compressibilités voisines), bien qu'elle donne des valeurs un peu moins grandes de f_i que l'équation (VIII.9), applicable pour tout mélange gazeux dans des conditions quelconques.

Il convient d'attirer l'attention sur le fait que lorsque l'équation (VIII.36) est mise en jeu pour la phase gazeuse, la fugacité du constituant pur y est toujours prise à la pression totale du mélange. C'est pourquoi la loi de Raoult applicable au mélange gazeux est dite aussi *règle de fugacité*.

Cette règle tient compte non seulement de l'écart des propriétés du mélange par rapport aux lois du gaz parfait, mais aussi de l'influ-

ence de la pression sur les propriétés des constituants purs. Dans les conditions où le mélange suit les lois des gaz parfaits, l'équation (VIII.36) est transformée en équation (VI.14), car la fugacité du constituant peut être remplacée par sa pression partielle et la fugacité du constituant pur f_i°, à une pression égale à la pression totale dans le mélange, tout simplement par la pression totale.

Il ressort clairement de l'exposé que les notions « mélange de gaz parfaits » et « mélange gazeux parfait » ne sont pas adéquates. Pour la première notion les équations (VI.14) et (VI.16) sont toutes les deux légitimes, tandis que l'équation (VIII.36) et partant la règle de fugacité le sont pour la deuxième notion. Autrement dit, le mélange gazeux comprimé, qui n'est pas un mélange de gaz parfaits, peut être un mélange gazeux parfait.

Si le mélange gazeux représente une solution de vapeurs de phase condensée dans un gaz comprimé, la grandeur N_i dans (VIII.36) correspondra à la solubilité d'un corps liquide (solide) dans un gaz comprimé. Toutefois, lorsque les molécules des constituants de la solution ont des champs de forces très différents, par exemple lorsqu'elles contiennent non seulement des corps non polaires, mais aussi des corps polaires, l'additivité des volumes n'est pas observée, c'est-à-dire que ces solutions ne sont pas idéales. C'est pourquoi le calcul de la solubilité d'après (VIII.36) aboutit à une divergence avec l'expérience : contrairement à cette équation la solubilité, exprimée en fraction molaire, dépend de la nature du solvant. Par conséquent, la dépendance entre la concentration de la vapeur d'eau et la nature du gaz comprimé, notée au chapitre VII (page 237), résulte du fait que les solutions en formation ne sont pas idéales (voir page 306).

Lors de la transformation d'un corps en solution idéale, où sa fraction molaire constitue N_i, la variation d'énergie de Gibbs en conformité avec (VIII.36) est égale à

$$\overline{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i^\circ N_i^1}{f_i^\circ} = RT \ln N_i^1$$

ou

$$\mu_i = \mu_i^\circ (P, T) + RT \ln N_i^1 \qquad \text{(VIII.42)}$$

Comme $N_i^1 < 1$, $\overline{G}_i \neq G_i^\circ$, c'est-à-dire que les énergies de Gibbs (et donc les entropies) ne sont pas additives dans la solution idéale. Conformément à (VIII.42) l'énergie de Gibbs de la solution est inférieure à l'énergie sommaire de Gibbs des constituants (sinon le processus de dissolution ne serait pas spontané).

Pour un changement infinitésimal de composition, l'énergie molaire partielle de Gibbs du constituant de la solution changera, conformément à (VIII.42), d'une valeur

$$d\overline{G}_i = RT\, d \ln f_i = RT\, d \ln N_i \qquad \text{(VIII.43)}$$

c'est-à-dire

$$(\partial \overline{G}_i/\partial N_i)_{P,\,T,\,n_j} = RT/N_i \qquad \text{(VIII.44)}$$

Il résulte de (VIII.42) que les propriétés du potentiel chimique dépendent des propriétés du constituant considéré et des propriétés des autres constituants. Pour le cas de la solution idéale, la nature des corps qui forment une solution et les propriétés dont ils jouissent n'ont aucune importance ; la valeur du potentiel chimique du constituant considéré dépend uniquement des quantités relatives des autres corps et seulement dans la mesure où ceci aboutit au changement de la fraction molaire de corps en question. De là « l'insensibilité » du potentiel chimique aux propriétés des autres parties constitutives, qui pour le cas du mélange de gaz parfaits est, par exemple, exprimée par le fait que « chaque gaz se comporte dans le mélange comme s'il était seul ».

L'application de (VIII.42) aux lois générales valables pour des solutions quelconques donne la possibilité de déterminer les propriétés thermodynamiques des solutions idéales indépendamment de leur état d'agrégation. En réalité, d'une part, le passage du liquide au gaz peut se faire sans que soit compromise l'homogénéité par les variations respectives de P et T. C'est pourquoi pour démontrer que (VIII.42) peut être posée à la base de la thermodynamique des solutions idéales indépendamment de leur état d'agrégation, il faut prouver que la variation d'énergie de Gibbs pour une solution idéale ne dépend pas de la variation de P et T. En même temps, dans la solution idéale pour toutes les valeurs de P et T, la variation de V et H conformément à (VIII.38) et (VIII.39) est nulle, ce qui, en rapport avec les équations $(\partial \Delta G/\partial T)_P = -\Delta S$ et $(\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V$, découlant de (V.24 et 25), conduit, premièrement, à l'indépendance de la variation d'énergie de Gibbs par rapport à la pression lors de l'addition d'un constituant pur et, deuxièmement, à l'indépendance de la variation d'énergie de Gibbs, rapportée à la température, par rapport à la température.

Si l'on peut considérer la vapeur au-dessus de la solution liquide comme un mélange de gaz parfaits, (VIII.36) prendra la forme suivante :

$$P_i = P_i^\circ N_i^1 \qquad \text{(VIII.45)}$$

c'est-à-dire que la pression partielle de la vapeur du constituant considéré au-dessus de la solution est égale à celle de la vapeur saturante au-dessus du constituant pur (à la température donnée) multipliée par la fraction molaire de ce constituant dans la phase liquide.

L'équation (VIII.45) est précisément la formulation mathématique de la loi de Raoult dans la forme qu'il a proposée en 1886. Cette équation pour la solution d'un corps non volatil dans un solvant volatil est généralement écrite de la manière suivante :

$$\frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \qquad \text{(VIII.46)}$$

La diminution de la pression de vapeur au-dessus de la solution d'un corps non volatil en comparaison du solvant pur (à la même température) découle clairement du principe de Le Châtelier : lorsqu'on introduit un corps non volatil, par exemple du sel, dans un système d'équilibre eau-vapeur, une partie de la vapeur se transforme en liquide, ce qui aboutit à la diminution de la pression de vapeur.

Les solutions idéales sont formées par des corps dont la composition chimique et les propriétés physiques sont identiques. Les écarts

par rapport à l'idéalité sont le résultat d'effets aussi bien chimiques (association, dissociation, solvatation, etc.) que physiques (influence de la différence des volumes molaires et des forces d'interaction des molécules). Les premiers diminuent en principe avec l'accroissement de la température, tandis que les écarts dus à la différence des dimensions moléculaires augmentent.

Pour savoir si le constituant du mélange gazeux suit les lois d'une solution idéale, il est très important de savoir quelle est la pression à laquelle il se trouve ; pour les solutions liquides la pression (excepté les cas où sont appliquées de très hautes pressions et des températures voisines des températures critiques) n'a aucune importance pratique et ce sont les autres facteurs qui arrivent au premier plan. C'est pourquoi les solutions liquides, contrairement aux solutions gazeuses, ne sont pas idéales à des pressions ordinaires.

L'introduction de la notion « solution idéale » a une importance non seulement théorique, mais aussi pratique. A proprement parler, aucune solution réelle n'a les propriétés d'une solution idéale, excepté les isomères optiquement actifs et les mélanges qui sont composés par des constituants se distinguant par la composition isotopique. Toutefois, un très grand nombre de solutions se comportent comme si elles étaient idéales. Compte tenu de la simplicité des lois que suivent les solutions idéales, ainsi que de la complexité et parfois de l'impossibilité du calcul des propriétés des solutions réelles, on admet souvent une inexactitude notoire et l'on considère la solution comme idéale. Par conséquent, la théorie des solutions idéales donne la possibilité de résoudre, avec telle ou telle approximation, un grand nombre de problèmes ayant trait aux solutions en général.

Par la suite, en mettant en jeu les relations connues, qui caractérisent les solutions idéales, on pratiquera la transformation des équations vérifiées pour toute solution.

Exemple 10. On a pris 100 kg de mélange de benzène et de toluène à $t = 100$. Les pressions partielles du benzène et du toluène au-dessus de la solution sont respectivement égales à 656 et 286 mm Hg. Evaluer la quantité pondérale de chaque constituant, considérant la phase liquide comme une solution idéale.

Solution. Après avoir déterminé à l'aide du diagramme $P = \varphi(T)$ (voir fig. 55) les pressions des vapeurs des constituants purs à $t = 100$ (respectivement 1340 et 560 mm Hg), on calcule d'après (VIII.45)

$$N_{C_6H_6} = 656 : 1340 = 0{,}49 \quad \text{et} \quad N_{C_6H_5CH_3} = 286 : 560 = 0{,}51$$

En combinant les équations

$$\frac{g_{C_6H_6}/78{,}1}{g_{C_6H_6}/78{,}1 + g_{C_6H_5CH_3}/92{,}1} = 0{,}49 \quad \text{et} \quad g_{C_6H_6} + g_{C_6H_5CH_3} = 100 \text{ kg}$$

on obtient

$$g_{C_6H_6} = 44{,}9 \text{ kg} \quad \text{et} \quad g_{C_6H_5CH_3} = 100 - 44{,}9 = 55{,}1 \text{ kg}.$$

§ 5. SOLUTIONS INFINIMENT DILUÉES

Comme nous l'avons déjà souligné, les relations thermodynamiques d'une rigoureuse exactitude qui sont valables pour toutes les solutions s'avèrent pratiquement inapplicables, car elles exigent des données dont on ne dispose pas actuellement. A ces relations se rapporte surtout l'équation (VIII.21) embrassant toute la thermodynamique des systèmes binaires. Pour les solutions idéales, ces relations ont une forme simple et peuvent être facilement appliquées, mais il y a peu de solutions, qui, dans un large intervalle de concentrations, se rapprocheraient par leurs propriétés des solutions idéales, si l'on exclut les mélanges de gaz aux basses pressions.

En même temps, il existe une catégorie de solutions pour lesquelles les relations thermodynamiques générales peuvent être appliquées pour des calculs concrets. Ce sont les *solutions infiniment diluées*, c'est-à-dire celles où le pourcentage du soluté est très petit par rapport à celui du solvant *.

Il peut sembler que l'étude des solutions infiniment diluées représente un intérêt purement théorique. Toutefois, il n'en est rien. Les propriétés qui sont théoriquement valables seulement pour elles concernent aussi en grande partie les concentrations finales (suffisamment basses). Ainsi, les solutions aqueuses des gaz H_2, N_2, CO, O_2, CH_4, etc., se comportent comme si elles étaient des solutions infiniment diluées; même aux très hautes pressions leur solubilité est presque nulle ($N_2 \approx 0{,}0_42$ à $0{,}0_37$).

La thermodynamique ne peut déterminer jusqu'à quelles concentrations et à quel degré de précision la solution se conforme aux lois des solutions infiniment diluées; c'est l'expérience qui donnera une réponse. L'analyse du matériel expérimental montre que pour les solutions des non-électrolytes, la limite des concentrations peut être posée égale à $N_2 \approx 0{,}01$ et atteint même $N_2 \approx 1$ dans certains cas. Pour les solutions des électrolytes elle tombe jusqu'à $N_2 \approx 10^{-6}$.

L'étude des propriétés des solutions infiniment diluées a un intérêt pratique pour une autre raison encore : il s'avère souvent nécessaire de faire dans les calculs l'extrapolation des propriétés évaluées expérimentalement, à partir des concentrations finales jusqu'aux concentrations infimes. D. Mendéléev a souligné l'importance de l'étude des solutions infiniment diluées.

---

* En vertu des relations générales, on peut obtenir des résultats numériques pour les solutions dites *justes* (régulières) (les propriétés de ces dernières sont examinées en [B16, 104]) et les solutions athermiques (beaucoup de solutions de composés à haut poids moléculaire dans des solvants ordinaires sont proches de ces dernières). Les premières se caractérisent par ce que pour elles $\Delta H_{\text{mél}}$ n'est pas nul (et proportionnel au logarithme du coefficient d'activité du constituant) et $\Delta S_{\text{mél}} = \Delta S_{\text{id}}$, pour les deuxièmes $\Delta H_{\text{mél}} = 0$ et le coefficient d'activité ne se détermine que par le terme entropique et ne dépend pas de la température.

Il est à souligner que la thermodynamique des solutions infiniment diluées est complètement valable pour les solutions dont le solvant pur n'est pas à l'état critique. Si cette condition n'est pas observée, il faut apporter des correctifs importants, car pour les solutions infiniment diluées critiques la valeur limite d'une série de grandeurs dépend de la voie d'approchement de la limite. La thermodynamique de telles solutions a été développée dans les études de I. Kritchevski et ses collaborateurs et confirmée par un vaste matériel expérimental obtenu en général par ces chercheurs.

1. Grandeurs molaires partielles

L'équation (VIII.18) appliquée aux solutions infiniment diluées devient

$$\frac{\partial \bar{X}_1/\partial N_2}{\partial \bar{X}_2/\partial N_2} = 0 \qquad \text{(VIII.47)}$$

Il existe deux manières de la résoudre [A27] qui sont illustrées par la figure 78, *A*, *B*. Aux grandeurs molaires partielles (voir fig. 78, *A*), pour lesquelles

$$\lim_{N_2 \to 0} (\partial \bar{X}_1/\partial N_2) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{N_2 \to 0} (\partial \bar{X}_2/\partial N_2) \neq 0$$

se rapportent les volumes, les enthalpies et les chaleurs molaires partiels (*grandeurs molaires partielles du premier type*). Elles sont constantes pour les solvants et égales aux grandeurs molaires, c'est-à-dire

$$\lim_{N_2 \to 0} \bar{V}_1 = V_1^\circ, \quad \lim_{N_2 \to 0} \bar{H}_1 = H_1^\circ \quad \text{et} \quad \lim_{N_2 \to 0} (\bar{C}_P)_1 = (C_P^\circ)_1$$

[voir, par exemple, à la figure 71 (page 248) les valeurs de $(\bar{C}_P)_{H_2O}$ pour $N_{H_2SO_4} \to 0$ et $(\bar{C}_P)_{H_2O}$ pour $N_{H_2SO_4} \to 0$].

De cette manière, les solutions infiniment diluées sont caractérisées par le fait que l'addition d'un solvant n'est pas accompagnée d'un changement de volume, d'enthalpie et de capacité calorifique du système tout entier, c'est-à-dire que ces solutions sont idéales relativement au solvant. L'additivité des propriétés notées est observée pour les solutions infiniment diluées à l'état d'agrégation quelconque et, surtout, pour les mélanges gazeux. C'est donc ainsi que s'explique le fait que la règle de fugacité (voir page 263) même aux pressions de plusieurs centaines d'atmosphères est tout à fait satisfaisante pour les constituants se trouvant en grand excès ; elle est absolument exacte pour le corps dont la fraction molaire est voisine de l'unité.

La figure 78, *B* illustre l'influence de la concentration sur les entropies et les énergies de Gibbs molaires partielles (*grandeurs molai-*

res partielles du deuxième type) ; pour elles

$$\lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_1/\partial N_2) \neq 0 \quad \text{et} \quad \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_2/\partial N_2) = \infty$$

c'est-à-dire que les grandeurs $\overline{S}_i$ et $\overline{G}_i$ pour $N_2 \to 0$ varient avec le changement de concentration.

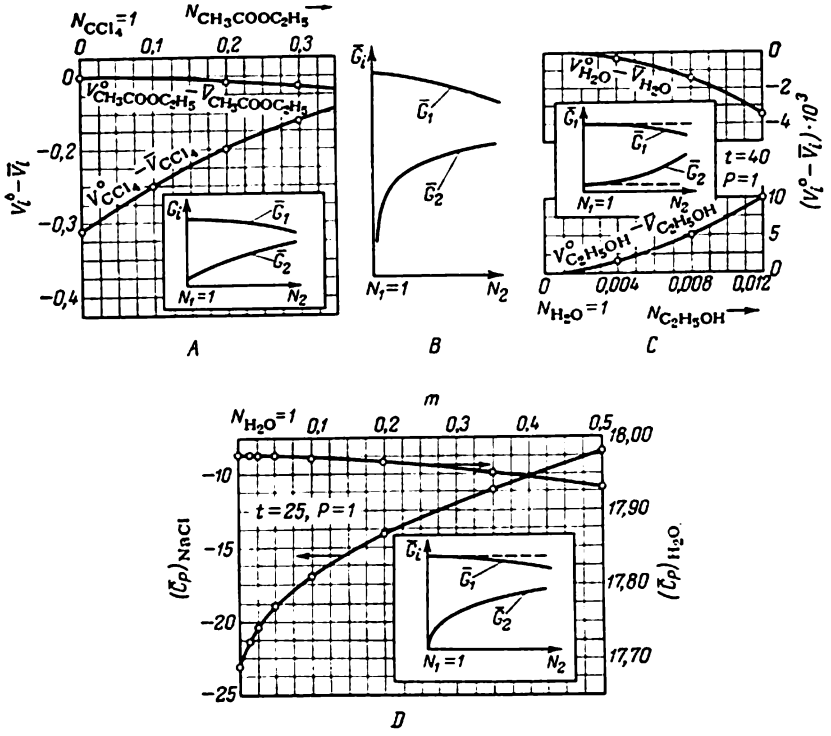


Fig. 78. Grandeurs molaires partielles en fonction de la concentration dans la solution infiniment diluée:

$$A - \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_1/\partial N_2)_{P,T} = 0, \quad \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_2/\partial N_2)_{P,T} = 0;$$

$$B - \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_1/\partial N_2)_{P,T} \neq 0, \quad \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_2/\partial N_2)_{P,T} = \infty;$$

$$C - \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_1/\partial N_2)_{P,T} = 0, \quad \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_2/\partial N_2)_{P,T} = 0;$$

$$D - \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_1/\partial N_2)_{P,T} = 0, \quad \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_2/\partial N_2)_{P,T} = \infty.$$

Les cas où l'on a $\overline{V}_1$ = const dans le domaine des concentrations finies sont également connus, c'est pourquoi il découle de l'équation (VIII.17) que dans ces cas $\overline{V}_2$ = const. Toutefois, cette conclusion ne correspond pas à la figure 78, *A*. L'analyse mathématique montre que la divergence obtenue est fictive.

Il s'avère que trois cas correspondant à l'équation (VIII.47) sont aussi possibles, ce qui a été établi par I. Kritchevski et Y. Kazarnovski [B44].

En effet, l'équation (VIII.47) est aussi juste pour les cas où pour $\partial \overline{X}_2/\partial N_2 = 0$ la grandeur $\partial \overline{X}_1/\partial N_2$ tend vers zéro lorsque $N_2 \to 0$, comme la puissance plus élevée (que la première) de N_2. Un tel cas est montré à la figure 78, *C*. Il répond aussi aux enthalpies et aux chaleurs molaires partielles. Lorsque la température augmente, les anomalies dans les propriétés des solutions diminuent et les solutions deviennent presque idéales, il n'est pas exclu que le cas, illustré par la figure 78, *C*, passe à la constance des grandeurs molaires partielles du premier type pour les concentrations finies également. Alors conformément à l'élargissement du domaine des concentrations où la solution sera idéale, les lignes $\overline{X}_1 = \varphi(N_2)$ et $\overline{X}_2 = \varphi(N_2)$ seront également parallèles à l'axe des abscisses pour les valeurs finies de N_2.

Un autre cas satisfaisant à (VIII.47) est possible quand le numérateur de l'équation tend vers zéro comme N_2^a, où $a < 1$; alors pour $N_2 \to 0$ le dénominateur devient infini (fig. 78, *D*). Ce cas est confirmé par les données expérimentales dans le système eau — électrolyte fort.

En ce qui concerne le cas où

$$\lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_1/\partial N_2) = \infty \text{ et } \lim_{N_2 \to 0} (\partial \overline{X}_2/\partial N_2) = \infty$$

on pourra dire qu'il n'a évidemment aucune importance pratique.

2. Loi de Henry

Conformément à ce qui a été dit plus haut, la fugacité du solvant dans une solution infiniment diluée ne dépend pas de la nature du soluté et elle est calculée d'après la loi de Raoult, c'est-à-dire

$$\lim_{N_2 \to 0} (f_1/N_1) = f_1^\circ = \varphi(P, T) \qquad \text{(VIII.48)}$$

Comme la fugacité du liquide ou de la solution solide est égale à la fugacité de la vapeur saturante, si le solvant à l'état de vapeur se comporte comme un gaz parfait, l'équation (VIII.48) se transforme en

$$\lim_{N_2 \to 0} (P_1/N_1) = P_1^\circ = \varphi(T) \qquad \text{(VIII.49)}$$

coïncidant avec (VIII.45).

Si l'on connaît la variation de f_1 en fonction de la composition, il est facile de calculer la relation entre f_2 et N_2 ; en se servant des équations (VIII.48) et (VIII.43), on obtiendra, conformément à (VIII.17),

$$N_1 dRT \ln (f_1^\circ N_1) + N_2 dRT \ln f_2 = 0$$

ou

$$d \ln f_2 = -dN_1/N_2 = dN_2/N_2$$

d'où

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \text{const}$$

En écrivant cette équation sous la forme

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \ln K(P, T)$$

on aura pour P, T = const

$$f_2 = KN_2 \quad \text{ou} \quad \lim_{N_2 \to 0} (f_2/N_2) = K = \varphi(P, T) \qquad \text{(VIII.50)}$$

Si l'on considère f_2 dans (VIII.50) comme la fugacité du soluté dans la phase gazeuse coexistant avec la phase liquide (solide), on pourra affirmer qu'elle est la forme thermodynamique exacte de la *loi de Henry*. Elle se formule d'ordinaire comme suit : *la solubilité du gaz est proportionnelle à la pression* (1802), et elle répond à l'équation

$$\lim_{N_2 \to 0} (P_2/N_2^{\mathrm{l}}) = K \quad \text{ou} \quad N_2^{\mathrm{l}} = (1/K)\, P_2 \qquad \text{(VIII.51)}$$

où P_2 est la pression partielle du gaz dissous.

Cette équation est valable dans un certain intervalle de concentrations pour une solution quelconque de non-électrolyte, si pour $N_2^{\mathrm{l}} \to 0$ la fugacité du soluté coïncide avec sa pression partielle. Ceci a lieu si la pression de la vapeur saturante est faible (plus exactement infinitésimale) et si la phase gazeuse représente un mélange de gaz parfaits *.

De cette manière, pour une solution infiniment diluée, la fugacité du solvant est calculée d'après la loi de Raoult, tandis que la fugacité du soluté est calculée à l'aide de la loi de Henry. Ces deux lois sont valables pour un état d'agrégation quelconque de la solution.

Bien que ces lois établissent la proportionnalité entre la fugacité du constituant de la solution infiniment diluée et sa concentration, dans la première la constante de proportionnalité est la fugacité du solvant pur, tandis que dans la seconde, elle n'a pas le sens physique de la fugacité du soluté pur, car, à proprement parler, la loi de Henry est valable pour la solution infiniment diluée ; son extrapolation aux concentrations finies est inadmissible. Ceci est illustré par la figure 79 (sur laquelle f_i est posée comme égale à P_i à la suite de la valeur insignifiante de la pression) : alors que dans le domaine $N_i \to 1$, la relation $P_1 = \varphi(N_1)$ est exprimée par la droite coïncidant avec la droite $P_1 = P_1^{\circ} N_1$, la dépendance $P_2 = \varphi(N_2)$ est aussi rectiligne mais elle s'écarte de la droite $P_2 = P_2^{\circ} N_2$. Dans le domaine $N_1 \to 0$, on observe une relation inverse. Il est à souligner que cet état de choses sera observé indépendamment du caractère des courbes de la pression de vapeur, c'est-à-dire que leur position au-dessus des droites de la solution idéale (écarts positifs) ou bien au-dessous d'elles (écarts négatifs) (voir chapitre X) n'a aucune importance.

Avec l'élargissement de l'intervalle des concentrations de l'état idéal de la solution, les parties rectilignes des courbes augmentent. Si la solution est idéale pour toutes les concentrations, les équations

* Dans le cas de solvants dont la pression de vapeur saturante est forte même pour $N_2^{\mathrm{l}} \to 0$ on ne peut pas toujours remplacer la fugacité par la pression partielle (voir ci-dessous).

(VIII.48) et (VIII.50) et (VIII.49) et (VIII.51) respectivement pour les faibles pressions deviennent identiques, c'est-à-dire que la constante de Henry prend le sens de la fugacité (pression) du soluté pur

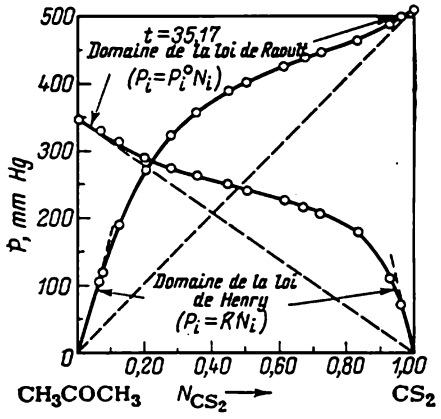


Fig. 79. Isothermes de pression de la vapeur dans le système acétone — sulfure de carbone.
Vérification des équations (VIII.49) et (VIII.51).

à une pression égale à la pression totale au-dessus de la solution. Dans ce cas, les courbes sur les figures du genre de la figure 78 deviennent des droites sur toute leur longueur (voir fig. 96, page 309).

Exemple 11. Quelle est la relation entre le volume du gaz dissous dans un liquide et la pression à T = const?

Solution. Si la dissolution est régie par l'équation (VIII.51), la quantité pondérale du gaz dissous augmente proportionnellement à la pression, mais conformément à l'équation (VI.5), le volume de l'unité de sa masse diminue dans

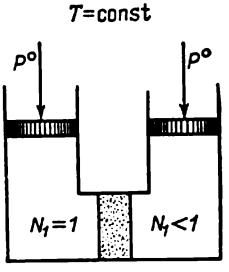


Fig. 80. Membrane semi-perméable et pression osmotique.
Pour l'exemple 12.

la même mesure; c'est pourquoi le volume du gaz dissous ne dépend pas de la pression. Bien évidemment ceci n'est vrai que pour les faibles pressions, quand le gaz dissous peut être considéré comme parfait.

Exemple 12. Trouver l'équation pour le calcul de la pression osmotique. Quelle forme prendra cette équation si la solution a les propriétés de: a) la solution idéale; b) la solution infiniment diluée?

Solution. Admettons que la solution est séparée du solvant par une membrane semi-perméable à travers laquelle peuvent passer uniquement les molécules du solvant et non celles du soluté (fig. 80). Comme dans la solution $N_1 < 1$, la volatilité du solvant pur est supérieure à sa volatilité dans la solution, c'est-

à-dire que $G_1 > \overline{G}_1$. C'est pourquoi le passage du solvant dans la solution aura lieu la pression étant la même sur les deux pistons à la température donnée. Si ce processus n'était pas accompagné de l'apparition d'une différence de niveaux, il aurait dû continuer jusqu'à une égalisation des concentrations, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'on ait une solution infiniment diluée. $\overline{G}_1$ peut être augmenté jusqu'à G_1 artificiellement par l'intermédiaire de la hausse isothermique de la pression sur le piston de droite à partir de P° jusqu'à P. La grandeur $P - P^\circ = \pi$ est justement la *pression osmotique*. En d'autres termes, lorsque la pression atteint la valeur à laquelle la fugacité du solvant devient identique des deux côtés de la membrane, l'équilibre rompu par la dissolution sera restitué.

Conformément à (VIII.7) on aura

$$G_1^\circ - \overline{G}_1 = \int_{P^\circ}^{P} \overline{V}_1 dP$$

a) Pour la solution idéale, cette équation, en accord avec les équations (VIII.38) et (VIII.42), prendra la forme

$$-RT \ln N_1 = V_1^\circ (P - P^\circ) = V_1^\circ \pi$$

(la variation de V_1° en fonction de P est négligée).

b) Développant $\ln N_1 = \ln (1 - N_2)$ en série * et négligeant les termes supérieurs du développement (car dans la solution infiniment diluée $N_2 \to 0$), on aura l'équation

$$\pi = N_2 RT / V_1^\circ = cRT$$

coïncidant avec l'équation de Mendéléev — Clapeyron. C'est pourquoi *la pression osmotique est égale à celle que produirait le soluté, s'il occupait sous forme de gaz parfait un même volume à une même température.* Cette proposition est connue sous le nom de *loi de Van't Hoff* (1887). Bien entendu, la possibilité d'appliquer l'équation d'état du gaz parfait ne veut pas dire que l'état gazeux et l'état dissous soient identiques.

---

* $\ln (1 - x) = -x - \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} - \ldots$

CHAPITRE IX

ÉQUILIBRE SOLUTION BINAIRE — CONSTITUANT PUR

Parmi les systèmes « solution binaire — constituant pur », il arrive que l'on rencontre des systèmes qui se distinguent par l'état d'agrégation aussi bien de la solution que du constituant pur, mais ils ont des propriétés semblables et peuvent être décrits par des équations communes. Dans le présent chapitre on examine uniquement certains de ces systèmes. Les systèmes où la solution liquide est en équilibre avec le corps pur solide ou gazeux et en partie les systèmes constitués par une solution gazeuse et un liquide ont la plus grande importance pratique. Dans ce chapitre, on examine plus particulièrement la relation entre la température et la concentration et entre la pression et la concentration de la solution. Dans chacun des cas indiqués, un des paramètres est fixé (dans le premier cas, la pression ; dans le second cas, la température), et c'est pourquoi la règle des phases est appliquée, s'il n'y a pas de mention spéciale, sous forme d'équation (V.49), c'est-à-dire que la variance conditionnelle est déterminée ; en ce qui concerne la variance réelle elle sera supérieure de l'unité.

Dans ce chapitre, de même que dans les deux chapitres qui suivent, on met largement en jeu la méthode de l'*analyse physico-chimique* élaborée par N. Kournakov et basée sur l'étude des diagrammes « propriété — composition » pour divers systèmes.

Dans tous les systèmes examinés c'est un corps pur qui est une des phases, ce qui donne la possibilité d'omettre les indices supérieurs pour simplifier. Lors de la déduction des relations générales les désignations des propriétés du constituant pur ne sont accompagnées que de l'indice inférieur « i » car c'est aussi bien le premier constituant que le second qui peut être en équilibre avec la solution.

§ 1. RELATION ENTRE LA TEMPÉRATURE ET LA CONCENTRATION

L'introduction dans le système d'équilibre « constituant solide — constituant liquide » d'un autre corps aboutit à un déséquilibre et à une pression constante, la température du système change de manière à restituer l'équilibre, c'est-à-dire à empêcher la dissolution.

Conformément à (V.49), pour P = const, le système examiné sera conventionnellement monovariant, c'est-à-dire que $N_i = \varphi(T)$, où N_i est la concentration de la solution saturée en i-ème constituant. Si l'on fait varier d'une manière isobare la température de dT, l'équilibre sera de nouveau restitué grâce au changement de concentration de la solution de dN_i. Ceci signifie que $dG_i = d\overline{G}_i$, c'est-à-dire

$$(\partial G_i/\partial T)_P\, dT = (\partial \overline{G}_i/\partial T)_{P,\, N_i}\, dT + (\partial \overline{G}_i/\partial N_i)_{P,\, T}\, dN_i$$

ou bien en rapport avec les équations (V.24) et (VIII.5)

$$-S_i\, dT = -\overline{S}_i\, dT + (\partial \overline{G}_i/\partial N_i)_{P,\, T}\, dN_i$$

L'inégalité de S_i et $\overline{S}_i$ est compensée par la variation de concentration.

Comme le système est en équilibre aussi bien avant qu'après la variation de température et comme sa température et sa concentration à l'état initial se distinguent de la température et de la concentration du système à l'état final d'une grandeur infinitésimale, la transformation examinée est réversible.

En vertu de l'équation (IV.8) qui prendra dans ce cas la forme

$$\overline{S} - S_{il} = (\overline{H}_i - H_i)/T$$

on obtient finalement

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{P,\,\text{éq}} = \frac{\overline{H}_i - H_i}{T\,(\partial \overline{G}_i/\partial N_i)_{P,\, T}} \qquad \text{(IX.1)}$$

où $\overline{H}_i - H_i$ est la chaleur différentielle de dissolution dans la solution saturée en i-ème constituant (déterminée par extrapolation).

La grandeur $\overline{H}_i - H_i$ peut se distinguer de la chaleur différentielle dans les solutions non saturées non seulement quantitativement, mais aussi par le signe. C'est pourquoi en se basant sur les données expérimentales, on juge du signe de $\partial N_i/\partial T$ avec une grande précaution *. Comme on le sait, la solubilité d'un certain nombre de corps, dissous dans un solvant pur avec un dégagement de la chaleur (à titre d'exemple on peut citer certains sels dans l'eau), augmente avec l'accroissement de la température. La contradiction avec la loi de déplacement de l'équilibre n'est qu'apparente ici : son application est limitée par les solutions saturées (système d'équilibre), tandis que pour la solution saturée, les valeurs de la chaleur de dissolution sont positives pour ces systèmes.

L'équation (IX.1), qui correspond à la courbe d'équilibre solution — constituant pur (dans les coordonnées température — composition pour P = const), est absolument exacte, mais n'est presque

* La grandeur $\partial \overline{G}_i/\partial N_i$ est positive (voir par exemple [A8]).

pas utilisée directement, car en général la relation entre $\overline{G}_i$ et N_i est inconnue.

L'équation (IX.1) peut être calculée en partant de (VIII.21). En effet, dans ce cas (P = const, $N_i^\circ = 1$) (VIII.21) prendra la forme

$$(\overline{S}_1 - S_1)\, dT + N_2\, (\partial^2 G/\partial N_2^2)\, dN_2 = 0$$

$$(\overline{S}_2 - S_2)\, dT - N_1\, (\partial^2 G/\partial N_2^2)\, dN_2 = 0$$

d'où, en tenant compte de (VIII.20) et de la réversibilité de la transformation, on obtient l'équation (IX.1).

1. Equilibre solution — constituant cristallin

Comme $\partial \overline{G}_i/\partial N_i > 0$, le signe de $\partial N_i/\partial T$ est déterminé par le signe de $\overline{H}_i - H_i$. En le décomposant conventionnellement en chaleur de fusion du constituant pur et en chaleur différentielle de dilution

$$\overline{H}_i - H_i = [(H_i^{\mathrm{l}}) - (H_i^{\mathrm{c}})] + [\overline{H}_i - (H_i^{\mathrm{l}})]$$

on parvient à la conclusion que la chaleur différentielle de dissolution peut être aussi bien positive que négative : le premier terme de la somme, caractérisant le passage du constituant cristallin à l'état d'agrégation dans lequel il se trouvait dans la solution, a une valeur positive ; le second terme de la somme, caractérisant l'interaction dans la solution, a une valeur négative. C'est pourquoi si ce dernier est grand (par exemple, dans le cas de la dissolution d'un grand nombre de corps formant des cristallosolvates), la chaleur de dissolution est négative et conformément à (IX.1) la solubilité diminuera avec l'élévation de la température, en d'autres termes, l'augmentation de la concentration entraîne la diminution de la température de cristallisation.

Solution idéale

Pour la solution idéale (IX.1), en rapport avec (VIII.44), se transforme en *équation de Schröder* (1890)

$$(\partial \ln N_i/\partial T)_{P,\,\text{éq}} = (H_i - H_i^{\mathrm{c}})/RT^2 \qquad \text{(IX.2)}$$

Bien que dans une solution idéale $\overline{H}_i = H_i^\circ$ (VIII.39), ceci ne signifie pas l'indépendance de la solubilité par rapport à la température (de la température de solidification par rapport à la concentration), car le constituant pur et la solution se trouvent dans des états d'agrégation différents. Le numérateur du deuxième membre de (IX.2) est égal à la chaleur de fusion (dans le liquide surfondu). Si le corps à dissoudre était liquide à la température considérée, sa solubilité dans la solution idéale ne serait pas fonction de la température. Par

conséquent, la solubilité limitée dans la solution idéale aura lieu uniquement à $t < (t_{fus})_i$, c'est-à-dire à un autre état d'agrégation du constituant pur. Etant donné que $\Delta H_{fus} > 0$, la solubilité augmente toujours avec l'accroissement de la température.

En intégrant l'équation (IX.2), le premier membre dans les limites de 1 à N_i et le deuxième membre de $(T_{fus})_i$ à T, et en supposant

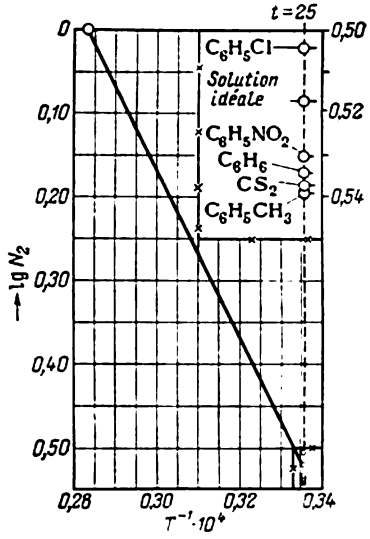


Fig. 81. Solubilité du naphtalène dans quelques solvants en fonction de la température.
Vérification de l'équation (IX.3). (Voir l'exemple 1.)

que ΔH_{fus} est constante dans l'intervalle $(T_{fus})_i - T$, on obtien

$$\lg (N_i)_T = \frac{(\Delta H_{fus})_i}{4{,}576} \left[\frac{1}{(T_{fus})_i} - \frac{1}{T}\right] = -\frac{(\Delta H_{fus})_i}{4{,}576} \frac{(T_{fus})_i - T}{(T_{fus})_i T} \qquad \text{(IX.3)}$$

Il est facile de vérifier cette équation graphiquement (fig. 81) : si la solution est idéale, la relation $\lg N_i = \varphi(T^{-1})$ est rectiligne et la droite, lors du prolongement dans le domaine des hautes températures, vient se trouver au point de coordonnées $\lg N_i = 0$, $T^{-1} = (T_{fus})_i^{-1}$ et a une pente qui correspond à la valeur de $(\Delta H_{fus})_i$. Dans ces cas, l'équation (IX.3) ou le diagramme qui lui correspond sont commodes pour la détermination de la solubilité (ou de la température de solidification) au moyen de l'extrapolation.

Etant donné que ΔH_{fus} varie d'une manière insignifiante avec T et que le gradient de température possible n'est pas grand, on aura, en prenant $\Delta H_{fus} = \text{const}$, des résultats assez satisfaisants. Pour plus de précision, il convient de tenir compte de l'influence de T sur (ΔH_{fus}) (voir ch. VII, § 4), la différence des capacités calorifiques des corps à l'état cristallin et à l'état liquide peut être supposée constante en première approximation.

De l'équation (IX.3), il résulte que la solubilité (ou bien le changement de température de solidification) du corps considéré dans tous les solvants avec lesquels il forme une solution idéale ne dépend pas de la nature du solvant, mais elle est déterminée uniquement par la température (concentration) (voir fig. 81). Cette équation montre aussi d'une façon évidente qu'un corps dont la température de fusion est élevée est moins soluble qu'un corps à bas point de fusion ; cette dernière conclusion est d'autant plus vraie que les chaleurs de fusion des corps comparés sont plus voisines.

Si l'on considère la solution dans l'intervalle de $N_1 = 1$ à $N_2 = 1$, il faudra tenir compte du fait que pour certaines concentrations cette solution s'avère saturée en premier constituant et pour d'autres, en second constituant. Pour construire les courbes de l'équilibre solution — constituant pur pour les deux corps (*diagramme de fusibilité*) (fig. 82), il convient de mettre en jeu l'équation (IX.3) pour chaque corps :

$$\left.\begin{aligned} \lg (N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{fus})_1}{4{,}576}\left[\frac{1}{(T_{fus})_1} - \frac{1}{T}\right] \\ \lg (N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{fus})_2}{4{,}576}\left[\frac{1}{(T_{fus})_2} - \frac{1}{T}\right] \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX.4)}$$

Les courbes de cristallisation se coupent au *point eutectique* qui correspond à la saturation simultanée de la solution par les deux constituants. Ses coordonnées sont déterminées par la solution commune des équations (IX.4) ou par extrapolation graphique.

La figure 82 illustre le caractère conventionnel de l'opposition du solvant au soluté d'après certains indices figurant à la page 241.

Pour les solutions non idéales, les courbes de cristallisation ne seront pas strictement logarithmiques, mais leur caractère ne changera pas, c'est-à-dire qu'elles seront concaves par rapport à l'axe des abscisses ; du reste, on connaît aussi des systèmes où malgré l'équation (IX.2), selon laquelle $(\partial^2 T/\partial N_i^2)_{P,\,\text{éq}} < 0$, les courbes de cristallisation sont convexes par rapport à l'axe des abscisses.

Pour les solutions de corps semblables, l'écart par rapport à l'équation (IX.2) sera approximativement le même, c'est pourquoi en première approximation la dépendance représentée sur un exemple de la figure 83 sera valable pour elles. Elle est analogue à l'équation (VII.8) et représente un cas particulier de la première méthode du calcul comparatif [B31]. La figure 84 donne l'exemple de l'inversion de la quatrième méthode [voir l'analogue — l'équation (VII.7)].

Exemple 1. Calculer la solubilité du naphtalène ($t_{fus} = 80$) dans le nitrobenzène à $t = 50$ et la chaleur de dissolution du naphtalène si à $t = 25$ sa solubilité est égale à $N_{C_{10}H_8} = 0{,}295$. Considérer que la solution du naphtalène dans le nitrobenzène est idéale.

Solution. Après avoir construit d'après deux points [$N_{C_{10}H_8} = 1$, $T = (T_{fus})_{C_{10}H_8} = 353{,}2$ et $N_{C_{10}H_8} = 0{,}295$, $T = 298{,}2$] le diagramme dans les

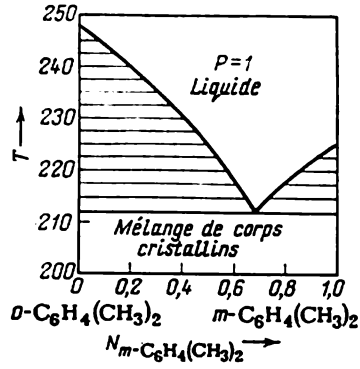


Fig. 82. Diagramme de fusibilité (d'état) pour les systèmes non isomorphes avec eutectique simple. Système *o*-xylène — *m*-xylène. Les courbes de cristallisation sont construites d'après l'équation (IX.4).

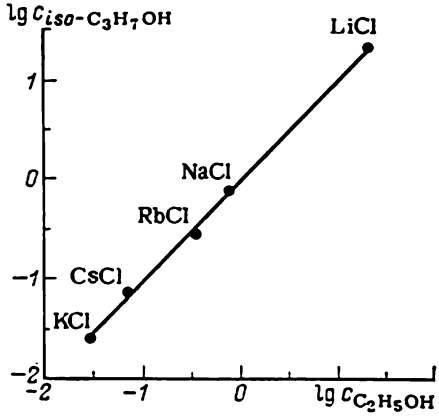


Fig. 83. Relation entre la solubilité des chlorures de métaux alcalins dans l'éthanol et l'isopropanol à 25 °C.

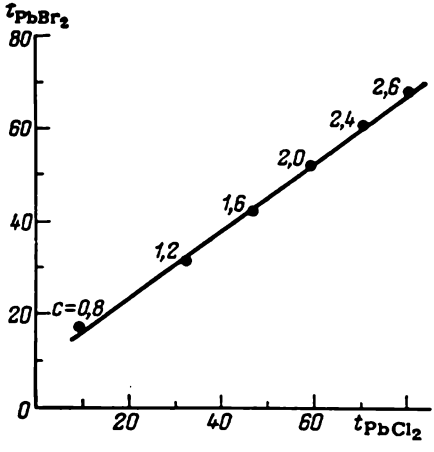


Fig. 84. Relation entre les températures des solutions saturées de $PbCl_2$ et $PbBr_2$ de concentration égale.

coordonnées lg $N_{C_{10}H_8} = \varphi(T^{-1})$ (fig. 81), on évalue par interpolation $N_{C_{10}H_8} = 0{,}54$. La chaleur de dissolution du naphtalène est déterminée conformément à l'équation (IX.3) d'après l'angle d'inclinaison de la droite; elle est égale à 4650 cal/mole, ce qui diffère de la chaleur de fusion du naphtalène (4560; [D5], 7, 325) de 2 %. C'est par cette grandeur qu'est déterminé le degré d'écart de la solution considérée par rapport à la solution idéale, ce que l'on peut aussi voir à la figure 81, en haut à droite où figure, en grande échelle, la solubilité du naphtalène dans différents solvants, y compris le nitrobenzène, à $t = 25$.

Solutions infiniment diluées

La relation entre la température et la concentration d'un corps peu soluble (plus exactement, infiniment peu soluble) est exprimée par l'équation (IX.2), car relativement au solvant la solution infiniment diluée est idéale (voir page 268).

Ecrivons l'équation (IX.2) pour le solvant, remplaçant $\ln N_1$ par $\ln (1 - N_2)$. Après avoir développé cette dernière expression en série, en négligeant les termes supérieurs du développement et en considérant que pour $N_2 \to 0$ $T\,(T_{fus})_1 \approx (T_{fus})_1^2$, on aura

$$(\partial T/\partial N_2)_{P,\,éq} = -R\,(T_{fus})_1^2/(\Delta H_{fus})_1 \qquad \text{(IX.5)}$$

Pour pouvoir se servir de (IX.5) pour les solutions où la concentration du premier constituant est infinitésimale, il suffit d'y changer de place les indices 1 et 2.

De (IX.5) il résulte qu'il existe dans la solution infiniment diluée une relation rectiligne entre la concentration et la température. Ceci signifie que sur le diagramme de la fusibilité d'un système quelconque (où des solutions solides ne se forment pas) les extrémités des courbes de cristallisation de chaque constituant sont toujours des droites sur une certaine étendue; à partir de l'angle d'inclinaison de ces droites, il est facile de trouver d'après l'équation (IX.5) la chaleur de fusion du constituant correspondant.

La diminution de la température de solidification de la solution (étant donné que le deuxième membre de l'équation a une valeur négative) est proportionnelle à la concentration, et la constante de proportionnalité (*constante cryoscopique* *) ne dépend pas de la nature du soluté. Ainsi, si l'eau est le premier constituant, alors en remplaçant dans (IX.5) la fraction molaire par la molalité et la grandeur dT par $d\,[(T_{fus})_{H_2O} - T] = d\vartheta$ (où ϑ est l'abaissement de la température de solidification) on calculera la constante cryoscopique de l'eau

$$\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial m}\right)_{P,\,éq} = \frac{R\,(T_{fus})^2_{H_2O}}{55{,}51\,(\Delta H_{fus})_{H_2O}} = \frac{1{,}987\cdot 273{,}2^2}{55{,}51\cdot 1438} = 1{,}858$$

* Du grec *kruos*, froid et *skopein*, examiner.

Il faut tenir compte de ce qui suit :

1) l'équation (IX.5) et les conséquences qui en découlent ne sont pas valables pour les solutions des électrolytes ;

2) les constantes cryoscopiques ne sont pas égales aux abaissements de la température de solidification de la solution à une concentration égale à l'unité, mais ce sont des constantes d'extrapolation,

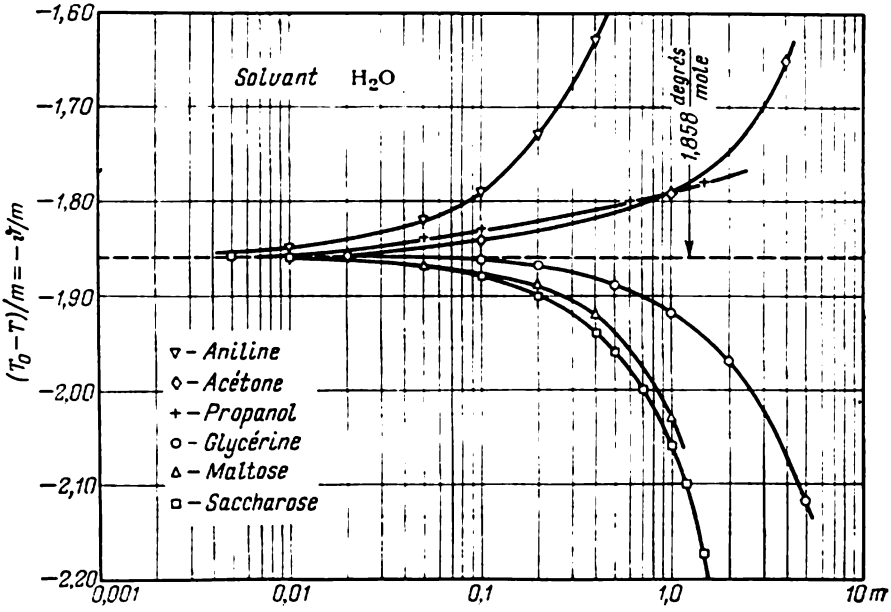


Fig. 85. Température de cristallisation en fonction de la concentration de la solution.

Vérification de l'équation (IX.5).

c'est-à-dire qu'elles sont égales à l'abaissement de la température de solidification d'une solution infiniment diluée, calculé pour une concentration égale à l'unité (voir fig. 85) ;

3) si la phase cristalline contient les deux constituants, autrement dit, si une solution solide se forme, sa température de solidification peut être non seulement inférieure à la température de solidification du solvant, mais égale, voire supérieure à cette température.

2. Analyse des diagrammes de solubilité

Mélanges non isomorphes ne formant pas de composés chimiques

En général, ce sont la concentration de la solution, la température et la pression qui peuvent être variables. C'est pourquoi une représentation spatiale est nécessaire. Un diagramme de ce genre est

représenté sur la figure 86. Les surfaces $a'aa''e''ee'$ et $e'ee''b''bb'$ sont les champs de cristallisation du premier et du second corps. Puisque ΔH_{fus} et T_{fus} ne varient sensiblement que pour une très

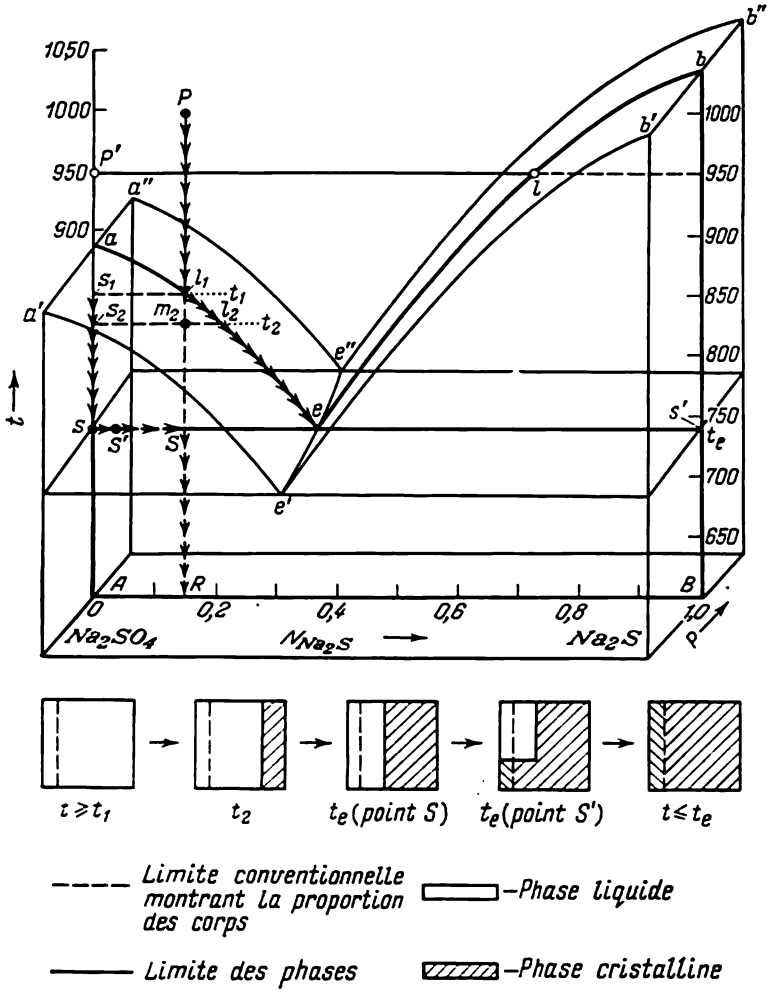


Fig. 86. Dépendance N — t — P pour les mélanges binaires non isomorphes. Système Na_2SO_4 — Na_2S. (Voir l'exemple 2.)

grande variation de pression, la relation entre la solubilité et la température aux différentes pressions est approximativement identique (l'influence de la pression est montrée conventionnellement sur la figure 86). C'est pourquoi les courbes $a'aa''$ et $b'bb''$ sont presque

horizontales. Si l'un des corps choisis était de l'eau ou du bismuth, la courbe de cristallisation aurait une pente négative (car pour ces corps $\Delta V_{fus} < 0$; voir page 198).

Examinons la coupe isobare du diagramme, c'est-à-dire le plan *AaebB* (voir aussi fig. 82). A un point quelconque au-dessus des courbes de cristallisation *ae* et *be* entre les verticales des constituants purs le système est monophasé (liquide) et par conséquent est conventionnellement (P = const) * bivariant. Ainsi donc, dans les limites déterminées, on pourra, sans compromettre la nature du système, varier la température et la composition indépendamment l'une de l'autre. Sur les courbes *ae* et *be* (à l'exception du point *e*) le système est également bivariant (seul l'intervalle de variation de t et N_i est limité). Au-dessus et au-dessous des points *a* et *b* de cristallisation (fusion) des corps purs, il est monovariant. Pour les points *a* et *b* deux cas sont possibles : au moment de l' « entrée » en ces points ou bien de la « sortie » de ces points, le système est également monovariant ; aux moments intermédiaires, les phases liquide et cristalline coexistent et le système devient invariant. Une situation analogue s'observe aussi au point eutectique ** *e* : au moment de l'« arrivée » en ce point (suivant la verticale) le système est monophasé (liquide), au moment de la « sortie » de ce point, il est biphasé (les cristaux A et B coexistent) ; ce n'est qu'aux moments intermédiaires que les trois phases coexistent, c'est-à-dire que le système devient invariant.

La mise en jeu de la règle des phases dans les autres domaines du diagramme sera examinée en rapport avec l'analyse du processus de refroidissement de la solution non saturée de composition P. En cas de refroidissement jusqu'à t_1 le système sera liquide. Au point l la solution s'avérera saturée en corps A. L'évacuation de chaleur δQ aboutira à l'apparition d'un cristal infinitésimal de ce corps (théoriquement à $t_1 - dt$; le point sur la verticale $P'A$, situé quelque peu au-dessous du point s_1). A mesure que A se cristallise la solution s'enrichit en constituant B et la température de cristallisation baisse, c'est-à-dire que le point figuratif glisse le long de la courbe *ae*. En même temps, le point figuratif de la phase cristalline se déplace le long de la droite *as*. Lorsque t_e est atteint, la solution devient aussi saturée en corps B. C'est pourquoi, à partir de ce moment, le liquide restant sera totalement cristallisé sans changement de composition. La cristallisation des deux corps (du *mélange eutectique*, et dans le cas d'une solution de sel dans l'eau, du *cryohydrate*) conduira au changement de composition de la partie solidifiée du système, car le pourcentage du corps B dans celle-ci augmentera (et la teneur en A diminuera). Ce changement est exprimé par la droite *sS*.

---

* Dans la suite le mot « conventionnellement » est omis.

** Le terme « eutectique » vient du grec *eutectic* — « qui fond facilement ».

Si la composition du système était fixée au moment correspondant au point du système S', on pourrait s'apercevoir que près de 35 % de matière fondue liquide de composition e (ou près de 80 % de la masse totale) s'est cristallisé. Une fois que la dernière goutte de liquide aura disparu, la composition de la masse solidifiée correspondra au point S qui se trouve sur la même verticale que le point P ; la température commencera de nouveau à s'abaisser (ligne SR) jusqu'à ce que l'évacuation de la chaleur prenne fin.

Si l'on prend une solution de toute autre composition, la solidification des matières fondues extra-eutectiques (des saumures extra-cryohydratiques) commencera par le corps qui est contenu en excès par rapport à l'eutectique (cryohydrate). Au cours de la solidification, les cristaux séparés préalablement croissent, tandis que le mélange eutectique qui commence à se déposer à t_e remplit l'espace qui les sépare sous forme de petits cristaux. Ce phénomène s'explique par le fait que les cristaux des différents corps s'empêchent l'un l'autre de prendre des dimensions importantes car ils se cristallisent à une vitesse presque égale. Le bain fondu eutectique constitue une exception où l'on observe une cristallisation totale au point e avec la formation du mélange eutectique.

Dans l'intervalle $t_1 - t_e$ le système est monovariant, c'est-à-dire que l'on peut soumettre à des changements arbitraires soit la température, soit la concentration. Si, par exemple, à une pression donnée la température est fixée, la concentration de la solution saturée (que l'on pourra calculer pour la solution idéale surtout d'après l'équation de Schröder) est aussi déterminée de cette manière. Cette conclusion est valable pour tout système, dont les points figuratifs se trouvent sous les courbes ae et be. Il faut tenir compte du fait qu'un point quelconque correspondant aux systèmes hétérogènes (par exemple le point m_2) n'a aucun sens physique (un point ne peut caractériser deux phases se distinguant par la composition), c'est-à-dire qu'il est non pas un point de phase, mais un point du système. Le système triphasé caractérisé par le point e est invariant : à la pression requise, ni la température, ni la concentration ne peuvent changer.

Si l'eutectique (cryohydrate) représentait une combinaison chimique, il y aurait au point e quatre phases (liquide, corps chimiques purs et composé chimique) et $f = 2 - 4 + 1 = -1$. Le mélange eutectique n'est pas une combinaison ; ceci peut également être confirmé par la considération suivante : non selement la température de fusion, mais aussi la composition change sous l'influence de la pression. Le caractère de la variation de température de fusion de l'eutectique avec la pression est défini par le signe de ΔV_{fus}. C'est pourquoi la température de fusion du cryohydrate diminue avec l'accroissement de la pression. Le changement de composition du mélange eutectique est déterminé par la relation entre les grandeurs $(\partial T_{fus}/\partial P)_1$ et $(\partial T_{fus}/\partial P)_2$: il est enrichi en constituant pour lequel

cette dérivée est plus petite. Toutefois, puisque ΔV_{fus} est très petit, le changement de composition avec la variation de pression n'est important que si la variation de pression est grande ; par exemple, le mélange eutectique, constitué à $P = 1$ par 88 % de Al et 12 % de Si, contient à $P = 18\,000$ 18 % de Si.

Au-dessous de t_e (ligne SR) le système devient de nouveau monovariant, car la phase liquide disparaît. Tous les systèmes caractérisés par les points se trouvant dans le domaine $Ass'B$ du diagramme sont monovariants. Ces systèmes sont constitués par des corps cristallins purs.

L'application de la loi du levier au processus et aux stades du refroidissement examinés est illustrée dans la partie inférieure de la figure 86.

En pratique, la solution peut également s'avérer surfondue ; on dit alors que les solutions caractérisées par les points situés au-dessous des courbes *ae* et *be* (par exemple, par le point m_2) sont sursaturées. Mais lorsqu'on agite la solution ou qu'on y introduit des germes cristallins, il se produit une cristallisation partielle et le point figuratif « remonte » à la surface de cristallisation. Cela étant, la cristallisation a lieu à t inférieur au début de la cristallisation d'équilibre : tant que la température s'élève, il se dégage une certaine quantité de cristaux du premier corps, et par suite la composition de la phase liquide change en comparaison de la composition initiale, c'est-à-dire que le point figuratif se trouve plus à droite et plus au-dessous du point l_1. Plus la surfusion est forte, plus la composition de la phase liquide change, et plus le déplacement du point figuratif est important. Lorsqu'il y a cristallisation à partir d'un mélange plus riche en deuxième corps que le mélange eutectique, le point sera situé dans la transformation envisagée plus à gauche que le point initial. C'est pourquoi pour déterminer de manière plus précise la température de cristallisation dans ces deux cas, il faudra chauffer lentement le mélange surfondu où a eu lieu la cristallisation, et observer la température au moment de la disparition du dernier cristal.

Si la matière fondue solide était chauffée, les phénomènes auraient eu lieu dans l'ordre inverse. Ainsi, en chauffant un mélange de glace et de sel de composition R (fig. 87) à t_e (point S), on obtiendra une première gouttelette de la phase liquide de composition e. Le système deviendra invariant, la hausse de la température cessera, c'est-à-dire que la chaleur appliquée sera dépensée pour la fusion *. Le point e se trouve plus à gauche que S, c'est pourquoi la glace est fondue de ce mélange en plus grande quantité que le sel, et le mélange solide est relativement enrichi en sel. Après la disparition du dernier cristal

* Le mélange eutectique a le point de fusion le plus bas ; c'est pourquoi la composition de la première goutte ne dépend pas de la composition du mélange de base.

de glace, le système devient monovariant, la température commence à s'élever, et la composition de la solution change, car seul le sel qui reste passe dans cette solution. La composition de la phase liquide (de la solution saturée) correspond à la courbe el_1. Si l'on suspend le processus de chauffage à la température correspondant au point m_2, la part du sel solide sera égale à l_2m_2/l_2s_2. Le dernier cristal de sel (point s_1) disparaît à la température correspondant à la ligne l_1s_1 et tout le système, transformé en solution saturée de composition l_1,

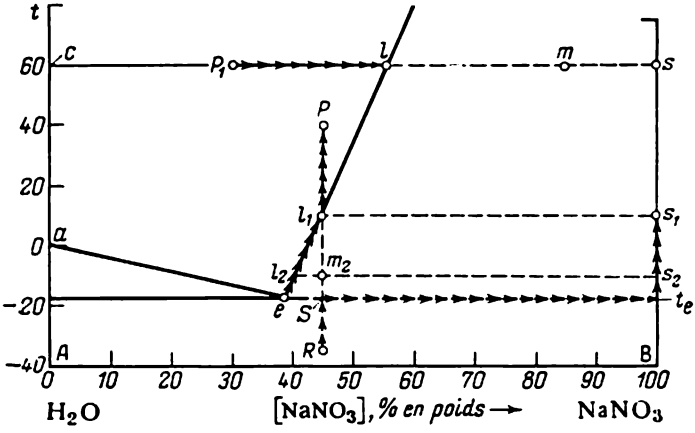


Fig. 87. Diagramme d'état avec eutectique simple.
Système H_2O — $NaNO_3$.

devient homogène (le bras de la phase solide est devenu nul). Avec la disparition de la phase cristalline le système devient bivariant.

Pour les solutions salines, le processus de la *vaporisation isothermique* présente également un intérêt pratique. Vaporisons une saumure caractérisée par le point P_1. A la concentration correspondant au point l, elle deviendra saturée et après l'évacuation de chaleur δQ un cristal de sel fera son apparition (point s). La concentration de la solution saturée à la pression considérée n'étant déterminée d'après la règle des phases que par la température, la vaporisation ultérieure n'entraînera pas le changement de composition de la solution, c'est-à-dire de la position du point l. Sur le trajet $P_1 - l$ les points du système coïncident avec les points de phase ; à partir du point l, ils se déplacent le long de la droite ls, alors que les points de phase (l et s) restent à la même place. Les relations entre les quantités des phases sont déterminées par la loi du levier *. Ainsi, dans le système dont la composition sommaire est exprimée par le point m, la quan-

* Sa démonstration voir à la page 311.

tité de la phase solide sera approximativement deux fois supérieure à celle de la phase liquide, tandis que la quantité d'eau évaporée sera déterminée par la relation

$$\frac{\text{quantité d'eau évaporée}}{\text{quantité de solution et de sel solide}} = \frac{P_1 m}{cP_1}$$

En ce qui concerne les autres systèmes, bornons-nous également à l'analyse de la projection orthogonale du diagramme spatial sur le plan des coordonnées température — composition, car la relation la plus importante est la relation entre la solubilité et la température (la température de cristallisation et la composition de la solution).

Exemple 2. En mettant en jeu le diagramme de fusibilité du système Na_2SO_4 — Na_2S (fig. 86, page 282), calculer la dépense de charbon lors de la réduction de 100 kg de sulfate de sodium d'après la réaction $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$, si celle-ci a lieu à $t = 950$ jusqu'au début de la solidification de la matière fondue.

Solution. Le point P' correspond aux conditions du début de la réaction et le point l aux conditions de la fin de la réaction ; dans ce dernier cas, le système sera constitué par 28 % de Na_2SO_4 et 72 % de Na_2S.

La quantité m du sulfate qui a réagi est calculée d'après la relation

$$\frac{78}{142} m:(100-m) = \frac{72}{28}, \text{ d'où } m \approx 82{,}5 \text{ kg}$$

Désignant par x la dépense de charbon, on aura

$$\frac{Na_2SO_4}{2C} = \frac{142}{24} = \frac{82{,}5}{x}$$

d'où $x \approx 14$ kg.

Mélanges non isomorphes formant des composés chimiques stables

Si deux corps forment un composé chimique stable, le diagramme aura la forme représentée au coin en haut à gauche de la figure 88. Le diagramme aura une telle allure surtout dans le cas où A représente H_2O, B du sel anhydre, c'est-à-dire D est cristallohydrate. Dans ce cas, le point eutectique sera cryohydratique, le point D correspondra au cristallohydrate et le point P_2' à sa température de fusion. Si le composé est stable, le maximum en P_2' sera aigu, si au contraire il dissocie partiellement, il sera plat, car dans ce dernier cas la température de cristallisation de D s'avère abaissée vu la présence dans le système des produits de dissociation (A et B).

Si l'on porte en abscisses la fraction molaire (pour cent molaire), on pourra immédiatement juger de la composition du composé d'après la position du point D.

On peut examiner le diagramme d'un composé stable comme s'il était constitué par deux diagrammes élémentaires (voir fig. 82 et 86). Le long des courbes ae_1 et be_2, les corps respectifs sont cristallisés ; le long de $P_2'e_1$ et $P_2'e_2$, c'est le composé qui se cristallise. Si A et B

forment quelques composés, le diagramme devient plus compliqué: plusieurs maximums dont le nombre sera égal à celui de composés, feront leur apparition; le diagramme du système H_2O — $FeCl_3$ (fig. 88) se présente par exemple sous cette forme.

Admettons que l'eau est le constituant A et le sel est le constituant B et examinons le phénomène de vaporisation isothermique de l'eau de la saumure, dont la composition est caractérisée par le

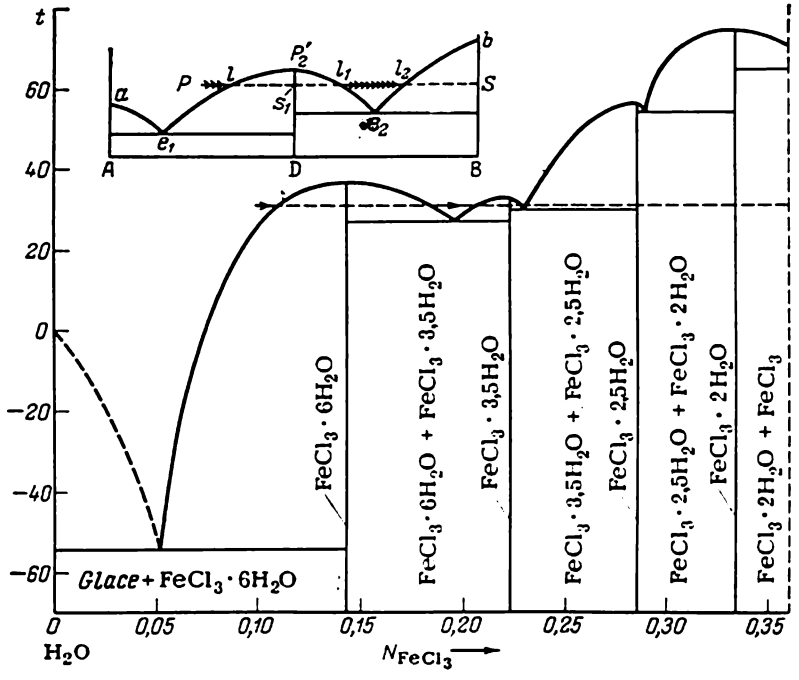


Fig. 88. Diagramme d'état pour les systèmes non isomorphes formant un composé chimique stable.
Système H_2O — $FeCl_3$.

point P (voir fig. 88). Au point l commencera la précipitation du cristallohydrate (la composition et la température de la phase solide sont déterminées par le point s_1). Lors de la vaporisation ultérieure (déplacement du point du système de l à s_1) la composition des phases d'équilibre reste invariable (car P, T = const), et ce n'est que la relation entre elles qui change. Quand la composition du système coïncide avec la composition du composé (point s_1), la dernière goutte de la saumure saturée de composition l disparaît. La déshydratation ultérieure conduira à la vaporisation graduelle de l'eau de cristallisation et à la formation d'une solution saturée de cristallohydrate de

de composition l_1. En même temps, la part de la phase liquide augmentera, et au moment où la composition du système correspond au point l_1, toute la phase sera fondue. Le système restera homogène jusqu'à ce que sa composition prenne la valeur correspondant au point l_2. Alors la solution deviendra saturée et la cristallisation du sel anhydride commencera (la composition de la solution étant invariable). Sa quantité augmentera avec la vaporisation et, enfin, l'eau sera complètement éliminée (point S).

Un processus analogue, mais un peu plus compliqué aura lieu au cours de l'évaporation d'une solution pauvre (par exemple de 10 %) de $FeCl_3$ à $t = 31$. Ce processus est illustré sur la figure 88 par une droite en pointillé. Après tout ce qui vient d'être dit, il est facile d'observer la transformation inverse d'hydratation isothermique du sel (passage du point S au point P sur la figure 88).

Le composé chimique peut être en équilibre avec deux matières fondues différentes (et le cristallohydrate avec deux saumures différentes). Si la température est inférieure à t_{c_2}, le processus de vaporisation isothermique de la saumure qui se déroule jusqu'à la précipitation du cristallohydrate comme le processus examiné ci-dessus, change par la suite ; après la formation du cristallohydrate la vaporisation de l'eau conduit à la déshydratation des cristaux sans l'apparition d'une phase liquide.

Dans le cas considéré, le composé au point de fusion est stable, la composition des phases solide et liquide est identique, et c'est pourquoi le composé est dit *congruent* (du latin *congruens* — qui convient).

Mélanges non isomorphes formant un composé chimique instable

Si les constituants forment un composé (par exemple, un cristallohydrate) qui se décompose au-dessous du point de fusion, les courbes de solubilité ont un maximum caché (voir la représentation schématique au coin en haut à droite de la figure 89). Ce type de diagramme peut être examiné comme un diagramme intermédiaire entre les deux types considérés. Le composé instable au-dessus de la température t est décomposé avant qu'il n'atteigne le point de fusion (à ce point correspond le maximum c' sur la courbe en pointillé). C'est pour cette raison que sur ces diagrammes la courbe de cristallisation ab du constituant B est pour ainsi dire enfoncée sur la courbe ec' de cristallisation du composé.

Arrêtons-nous sur quelques particularités de ce diagramme. On y trouve deux points invariants : les points eutectique e et *péritectique* (de transition) d correspondant à la coexistence de trois phases (matière fondue et deux phases solides — A et D et D et B respectivement). Examinons le processus de refroidissement du système, dont les points sont situées sur le diagramme plus à droite et au-dessus du point d. Le refroidissement du mélange P a lieu de la

manière suivante. A une température correspondant au point l', la solution devient saturée en corps B ; losqu'elle atteint t (point c) la relation entre les phases solide (g) et liquide (d) sera égale à cd/cg. A ce moment l'évacuation de la chaleur δQ entraîne l'apparition du premier cristal de la nouvelle phase, du composé, car à cette tempé-

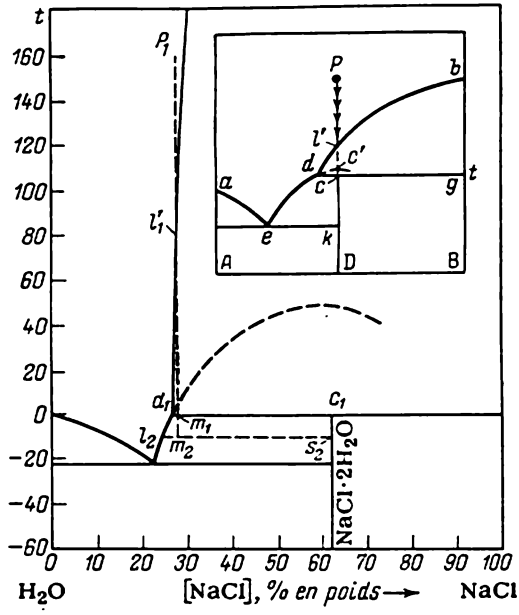


Fig. 89. Diagramme d'états pour les systèmes non isomorphes formant un composé chimique instable.
Système NaCl — H_2O. (Voir l'exemple 3.)

rature il est stable. Le système devient invariant, ce qui est caractérisé par l'arrêt de température. La nouvelle phase (point c) est formée par les phases auxquelles correspondent les points d et g, et le processus d'évacuation de la chaleur est compensé par la chaleur du processus

$$\text{Matière fondue } d + \mathrm{B}\,(c) \rightarrow \mathrm{D}\,(c)$$

Etant donné que la relation entre les quantités des phases caractérisées par les points d et g correspond à la composition du composé (au point c), leur disparition a lieu simultanément. Si bien que dans (V.49) $f \neq 0$, c'est-à-dire que le composé commence à se refroidir.

Si l'on prend une solution non saturée dont la composition se trouve entre les points d et c, son refroidissement se distingue de celui

qui a été examiné en ceci qu'au moment où t a été atteint, la relation entre la quantité de solution d et la quantité de B solide sera supérieure à la précédente. C'est pourquoi lors de la formation du composé D, toute la quantité de B précipitée auparavant sera dépensée et il restera un excédent de solution d. Lors du refroidissement ultérieur, la composition des phases changera suivant les lignes de et ck, etc. Ce processus est illustré par la figure 89 pour le système H_2O — NaCl (voir l'exemple 3).

Au contraire, si le mélange est plus riche en corps B que le composé, après la cristallisation de ce dernier B (c) restera en excès. C'est pourquoi au cours du refroidissement ultérieur les corps cristallins D (ligne ckD) et B (ligne gB) coexisteront ; la relation entre eux sera définie d'après la loi du levier conformément à la position du point de départ.

Dans tous les cas examinés, le processus de formation du composé a lieu la composition de la solution d étant invariable, car conformément à la règle des phases, le système est invariant, c'est-à-dire que non seulement P et t sont invariables, mais aussi la concentration de la solution.

Les systèmes où la phase liquide d'une autre composition est en équilibre avec le composé chimique sont dits *non congruents*.

Le diagramme devient plus compliqué si quelques composés sont en présence.

La transformation du système considéré en système avec composé stable est illustrée schématiquement par la figure 90 (dans ce cas cette transformation est liée à la variation de pression).

La figure 91 illustre le diagramme de solubilité dans le système $LiClO_3$ — H_2O, qui forment des composés aussi bien congruents que non congruents.

Exemple 3. 1 kg d'une solution de 28 % de NaCl est refroidi de 160 à —10 °C. Calculer la quantité de sels déposés (NaCl et $NaCl \cdot 2H_2O$) ainsi que la quantité et la composition de la solution finale. Mettre en jeu pour le calcul les données représentées sur la figure 89 (au point d_1 26,5 % de NaCl, au point l_2 24,8 % de NaCl).

Solution. Le processus de refroidissement correspond à la droite P_1m_2. A $t = 80$ (point l_1') commencera la cristallisation de NaCl. Ceci aura lieu jusqu'à $t = 0$ (point d_1). La quantité de sel qui se forme alors sera désignée par x; il est évident que

$$NaCl/H_2O = 26{,}5 : 73{,}5 = x/720$$

d'où $x = 260$ g, c'est-à-dire qu'il se dépose 280 — 260 = 20 g de NaCl.

Lors de l'évacuation ultérieure de la chaleur on observera la formation de $NaCl \cdot 2H_2O$ (point c_1) et peu à peu tout le NaCl déposé sera transformé en cristallohydrate. La répartition des constituants de la solution entre les phases liquide et solide au moment de la transformation totale de NaCl en $NaCl \cdot 2H_2O$ sera la suivante :

$$280 \text{ g de NaCl} = k \cdot 26{,}5 \text{ g de NaCl} + y \text{ g de NaCl}$$

$$720 \text{ g de } H_2O = k \cdot 73{,}5 \text{ g de } H_2O + z \text{ g de } H_2O$$

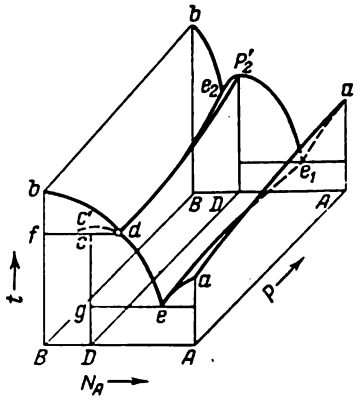


Fig. 90. Schéma de passage du système avec maximum caché (voir fig. 89) au système avec maximum évident (voir fig. 88).

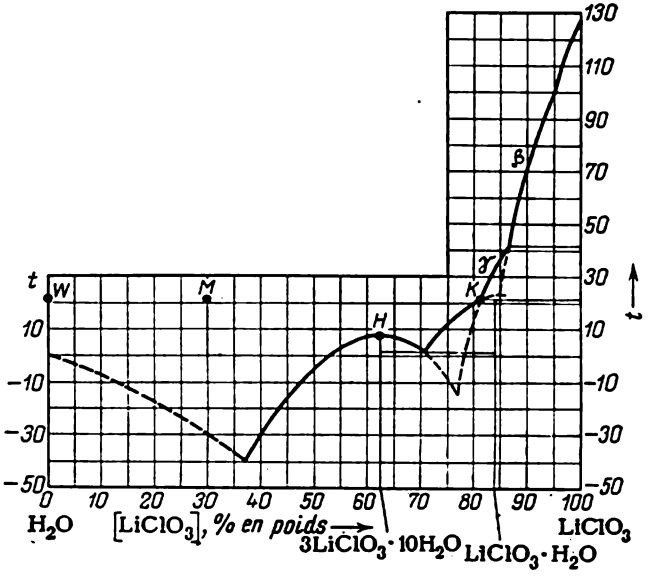


Fig. 91. Diagramme de solubilité dans le système $LiClO_3$ — H_2O
(Voir l'exemple 4.)

en ce qui concerne la relation entre les constituants dans le composé elle sera exprimée par l'équation

$$NaCl/2H_2O = y/z = 58{,}5 : 36{,}0$$

En partant de ces équations, on calculera

$$280 = 26{,}5\ k + y \text{ et } 720 = 73{,}5k + 0{,}615y$$

d'où $k = 9{,}58$.

Donc la phase liquide (point d_1) pèsera $9{,}58 \cdot 100 = 958$ g et elle sera constituée par $9{,}58 \cdot 26{,}5 + 9{,}58 \cdot 73{,}5 = 254$ g de NaCl + 704 g de H_2O.

La phase solide (point c_1) pèsera $y + z = 26 + 16 = 42$ g.

[Si les dimensions de la figure 89 étaient plus grandes, la quantité de solution et de cristallohydrate pourrait être évaluée directement d'après le diagramme. En désignant par u le poids du cristallohydrate, on évalue conformément à la loi du levier $(1000 - u)/u = m_1c_1/m_1d_1$.]

Une fois que tout le NaCl déposé auparavant est transformé en $NaCl \cdot 2H_2O$, ce dernier commence à précipiter de la solution. La phase liquide au moment où $t = -10$ sera atteinte contiendra 24,5 % de NaCl et la répartition des corps entre les phases liquide et solide sera exprimée par les équations

$$280 \text{ g de NaCl} = k' \cdot 24{,}5 \text{ g de NaCl} + y' \text{g de NaCl}$$

$$720 \text{ g de } H_2O = k' \cdot 75{,}5 \text{ g de } H_2O + z' \text{g de } H_2O$$

tandis que la relation entre les constituants dans le composé chimique sera exprimée par l'équation

$$NaCl/2H_2O = y'/z' = 58{,}5 : 36{,}0$$

En se fondant sur ces équations, on calcule que $k' = 9{,}07$, $y' = 58$ g et $z' = 35{,}7$ g. Donc, à $t = -10$ il restera 907 g de saumure (222 g de NaCl et 685 g de H_2O), tandis que la quantité de cristallohydrate déposé constituera 93 g.

Il est évident que $907/93 = s_2m_2/m_2l_2$.

Exemple 4. Quelle quantité d'eau faudra-t-il ajouter au mélange constitué par 100 g de solution saturée à $t = 21$ et 500 g de $LiClO_3 \cdot H_2O$ pour obtenir une solution de 30 % ?

Solution. La phase solide contient

$$500 \cdot \frac{M_{LiClO_3}}{M_{LiClO_3 \cdot H_2O}} = 500 \cdot \frac{90{,}4}{108{,}4} = 417 \text{ g de } LiClO_3$$

et

$$500 - 417 = 83 \text{ g de } H_2O.$$

La phase liquide est constituée (voir fig. 91, point K) par 81 g de $LiClO_3$ et 19 g de H_2O. Par conséquent, le mélange contient

$$417 + 81 = 498 \text{ g de } LiClO_3 \ (83\ \%) \text{ et } 83 + 19 = 102 \text{ g de } H_2O \ (17\ \%)$$

Selon la loi du levier

$$(100 + 500)/x = 30/(83 - 30)$$

d'où $x = 53 \cdot 600 : 30 = 1060$ g $= 1{,}06$ kg de H_2O.

3. Equilibre solution — gaz

Si le soluté n'est pas volatil, c'est-à-dire si les vapeurs du solvant pur sont en équilibre avec la solution, l'indice i dans (IX.1) se rapporte au premier constituant, tandis que le numérateur du deuxième

membre de l'équation sera égal à la chaleur de condensation de la vapeur en solution. Après avoir démembré cette grandeur en chaleur de condensation de la vapeur en solvant pur et en chaleur d'interaction dans la solution et pris en considération que le deuxième terme est habituellement inférieur au premier terme en valeur absolue, on conclut que $(\overline{H}_1 - H_1) < 0$, c'est-à-dire que $(\partial N_1/\partial T) < 0$, et donc $(\partial T/\partial N_2) > 0$. Ainsi, la température d'ébullition de la solution d'un corps non volatil est supérieure à celle du solvant pur. Cette conclusion résulte directement du principe de déplacement d'équilibre : l'introduction dans le système d'équilibre unaire liquide — vapeur d'un corps non volatil conduit à la diminution de la concentration du solvant dans la phase liquide, ce qui provoque la tendance des vapeurs vers la condensation (car ceci augmente la concentration du solvant, diminuée par l'introduction du deuxième constituant) ; pour restituer l'équilibre qui a été rompu, une hausse de la température est nécessaire. Il faut tenir compte du fait que l'enthalpie du solvant en équilibre avec la solution (H_1) se distingue dans le cas général de l'enthalpie des vapeurs au-dessus du solvant pur, car on peut négliger la différence des pressions de ces vapeurs et la variation d'enthalpie lors de la compression isothermique seulement quand les propriétés de la vapeur sont voisines du gaz parfait.

Pour le cas où le solvant n'est pas volatil, c'est-à-dire si la solution est en équilibre avec le gaz dissous dans le liquide (ou dans un corps solide) et si $i = 2$, le numérateur du deuxième membre de l'équation (IX.1) sera égal à la chaleur de condensation du gaz. Cette dernière grandeur est négative, ce qui témoigne de la diminution de la solubilité du gaz avec l'accroissement de la température. Ceci n'est pas valable pour un intervalle de température quelconque : l'isobare $N_2 = \varphi(T)$ peut avoir un minimum, ce qui est lié au changement de signe de $(\Delta H_{\text{cond}})_2$ (la position du minimum de température dépend de la pression dont l'influence n'est pas grande). La présence du minimum sur l'isobare de solubilité est due au fait qu'au-dessus de la température critique du solvant les deux constituants peuvent être mélangés dans des rapports quelconques, autrement dit à mesure qu'on s'approche du point critique, on doit observer une augmentation de la solubilité. C'est pourquoi dans les cas où la solubilité diminue avec l'accroissement de la température, il faudra rechercher le minimum de la solubilité à une température plus élevée. Par conséquent, l'existence d'un minimum sur les isobares $N_2 - T$ est un phénomène général et elle n'est pas liée aux propriétés spécifiques du solvant et du soluté.

La relation entre la température et la composition de la solution idéale est déterminée d'après (IX.2). Pour $i = 1$ le numérateur du deuxième membre de l'équation est égal à la chaleur de condensation du solvant, pour $i = 2$ il est égal à la chaleur de condensation du soluté.

Pour la solution infiniment diluée on a l'équation

$$(\partial T/\partial N_2)_P = -R\,(T_{\text{éb}})_1^2/(\Delta H_{\text{cond}})_1 \qquad \text{(IX.6)}$$

analogue à (IX.5). La différence est la suivante : le deuxième membre de l'équation (IX.6) est positif ($\Delta H_{\text{cond}} < 0$), c'est-à-dire que la température d'ébullition de la solution du corps non volatil est supérieure à celle du solvant. La constante de proportionnalité est dite *constante ébullioscopique* *. Les notions analogues à celles qui figurent aux pages 280, 281 pour la constante cryoscopique sont aussi valables pour elle.

§ 2. RELATION ENTRE LA PRESSION ET LA CONCENTRATION

Supposons que lorsque la solution et le constituant pur sont en équilibre la pression varie d'une manière isothermique de dP; alors l'équilibre est de nouveau établi grâce au changement de concentration de la solution. Ceci signifie que

$$(\partial G_i/\partial P)_T\,dP = (\partial \overline{G}_i/\partial P)_{T,\,N_i}\,dP + (\partial \overline{G}_i/\partial N_i)_{P,\,T}\,dN_i$$

ou conformément aux équations (V.25) et (VIII.6)

$$V_i\,dP = \overline{V}_i\,dP + (\partial \overline{G}_i/\partial N_i)_{P,\,T}\,dN_i$$

Après la transformation, on aura

$$(\partial N_i/\partial P)_{T,\,\text{éq}} = (V_i - \overline{V}_i)/(\partial \overline{G}_i/\partial N_i)_{P,\,T} \qquad \text{(IX.7)}$$

L'équation (IX.7) peut être directement trouvée à partir de l'équation (VIII.21) qui dans ce cas (T = const, $N_1^\circ = 1$) prendra la forme

$$\left.\begin{aligned}(V_1 - \overline{V}_1)\,dP + N_2\,(\partial^2 G/\partial N_2^2)\,dN_2 = 0\\ (V_2 - \overline{V}_2)\,dP - N_1\,(\partial^2 G/\partial N_2^2)\,dN_2 = 0\end{aligned}\right\}$$

d'où conformément à (VIII.20) découle l'équation (IX.7). De même que (IX.1) cette dernière n'est pratiquement pas employée, car dans le cas général la dépendance de G_i par rapport à N_i est inconnue.

Conformément au principe de déplacement d'équilibre, le caractère de la dépendance de N_i par rapport à P est déterminé par le signe de la grandeur $V_i - \overline{V}_i$, qui dépend, à son tour, des propriétés du constituant pur, de la compressibilité du solvant, de la nature et de la concentration de la solution.

---

* Du latin *ebullire* — bouillir et du grec *skopein* — examiner.

1. Equilibre solution — constituant cristallin

Si l'on représente la grandeur $\Delta V_i = V_i^c - \overline{V}_i$ sous la forme

$$(V_i^{(l)} - \overline{V}_i) - (V_i^{(l)} - V_i^c)$$

où $V_i^{(l)}$ est le volume du constituant pur surfondu, il devient évident que le signe de $\partial N_i/\partial P$ est déterminé par le signe de $V_i^{(l)} - V_i^c$ car la grandeur $V_i^{(l)} - \overline{V}_i$ est généralement insignifiante.

D'ordinaire la solubilité des corps solides dans les liquides dépend peu de la pression ; le numérateur du deuxième membre de (IX.7) est

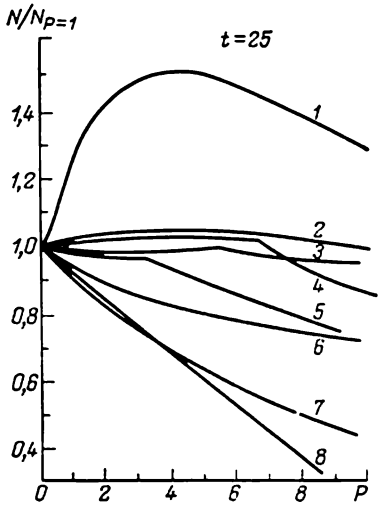


Fig. 92. Variation de la solubilité relative de quelques sels dans l'eau en fonction de la pression (kbars) :
1 — K_2SO_4 ; 2 — NaCl ; 3 — $CdSO_4$; 4 — $ZnSO_4$; 5 — $CdCl_2$; 6 — $CdBr_2$; 7 — NH_4NO_3 ; 8 — CdI_2.

petit pour eux. Pour parvenir à obtenir un changement important de solubilité, il est indispensable d'effectuer la dissolution sous une très grande pression, comme on le voit d'après la figure 92. Pour K_2SO_4, NaCl, NH_4NO_3 et CdI_2 le numérateur du deuxième membre de (IX.7) est une différence entre le volume molaire du sel cristallin et son volume molaire partiel dans la solution saturée ; pour les autres sels il est égal à la grandeur $(V^c_{sel \cdot nH_2O} - \overline{V}_{sel} - nV_{H_2O})$, car ils forment des cristallohydrates (respectivement $CdSO_4 \times {}^8/_3\ H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$ et $CdBr_2 \cdot 4H_2O$). En ce qui concerne les trois derniers, leurs courbes présentent des cassures dues aux transformations de phase dans les cristallohydrates, qui ont pour résultat une variation par sauts de leurs volumes molaires.

Pour la solution idéale, l'équation générale (IX.7) se transforme en

$$(\partial \ln N_i/\partial P)_T = (V_i^c - V_i^l)/RT \qquad \text{(IX.8)}$$

conformément à l'équation (VIII.44). Bien que dans la solution idéale $\overline{V}_i = V_i$ (VIII.38), ceci ne veut pas dire que la solubilité dans celle-ci ne dépend pas de la pression car le volume molaire partiel du soluté est égal à son volume molaire non pas à l'état solide, mais à l'état liquide surfondu.

Pour les calculs d'après (IX.8) dans un intervalle de pressions relativement large, on pourra considérer que $\Delta V \approx$ const ; en qualité de limite inférieure d'intégration, il est utile d'adopter la solubilité sous $P = 1$.

2. Equilibre solution — gaz

En écrivant la différence $V_2^{\text{c}} - \overline{V}_2$ sous la forme $(V_2^{(l)} - \overline{V}_2) - (V_2^{(l)} - V_2^{\text{c}})$ on s'aperçoit que le signe du premier membre de (IX.7) est déterminé par le signe de $V_2^{(l)} - V_2^{\text{c}}$. Aux pressions habituelles cette différence est négative et très grande en valeur absolue, c'est pourquoi la hausse de la pression est accompagnée d'une augmentation considérable de solubilité du gaz. Avec l'accroissement de la pression, la grandeur ΔV diminuera et l'augmentation relative de la solubilité baissera. Aux pressions élevées, quand les volumes V_2^{c} et $\overline{V}_2$ deviennent commensurables, sur l'isotherme $N_2 = \varphi(P)$ apparaît un maximum (voir ci-dessous), dont la position, conformément à l'équation (IX.7), sera déterminée par la condition $\overline{V}_2 = V_2^{\text{c}}$ (aux pressions élevées il est également indispensable de prendre en considération l'influence de la pression sur $\overline{V}_2$).

Solubilité des gaz dans les liquides sous pression

Si la solution est idéale pour toutes les concentrations et si la température à laquelle le gaz est dissous est supérieure à sa température critique, la valeur de la pression de vapeur saturante P_i^{c} perd son sens dans l'équation (VIII.45), et pour le calcul de la solubilité il devient nécessaire d'extrapoler les valeurs $P_i^{\text{c}} = \varphi(T)$ dans le domaine des températures supérieures à la température critique. Une telle extrapolation est réalisée d'après le diagramme $\lg P = \varphi(T^{-1})$ et bien qu'elle ait un caractère conventionnel, elle aboutit à des résultats fiables, ce qui est illustré par la coïncidence observée entre les données calculées et celles qui ont été évaluées expérimentalement dans des solvants dont les paramètres critiques étaient bien plus hauts.

Même à $P < 1$ l'équation (VIII.51) donne pour un certain nombre de gaz (et de mélanges gazeux) une erreur de 1 à 3 %, et pour les pressions de l'ordre de plusieurs dizaines d'atmosphères elle aboutit à des résultats assez erronés. Les écarts par rapport à (VIII.51) diminuent généralement avec le chauffage car le gaz se montre moins

susceptible d'entrer en interaction avec le solvant. En tout cas, pour l'application de la loi de Henry dans le domaine des hautes pressions le seul remplacement de la pression par la fugacité est encore insuffisant. Bien plus, aux hautes pressions, l'équation (VIII.51) donne de meilleurs résultats que l'équation (VIII.50). Ce fait est illustré par la figure 93.

La solubilité d'un gaz peu soluble dans le liquide sous haute pression fut pour la première fois examinée quantitativement dans

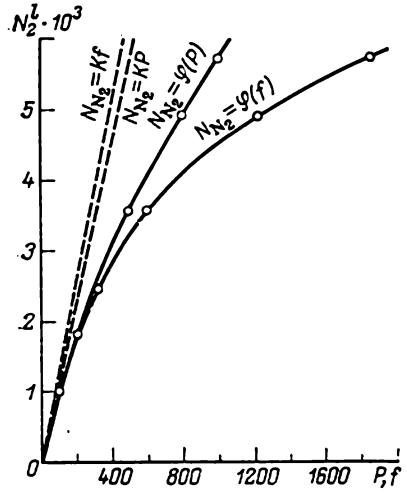


Fig. 93. Solubilité de l'azote dans l'eau sous pression (t = 25).
Vérification des équations (VIII.50) et (VIII.51).

les travaux de I. Kritchevski et de ses collaborateurs [B44]. Ces auteurs sont parvenus à démontrer qu'en interprétant les données expérimentales, on commettait généralement deux erreurs. D'une part, on oublie que la loi de Henry ne s'applique qu'aux solutions infiniment diluées.

Pour le cas des mélanges gazeux, on peut modifier la concentration du constituant sans modifier la pression, mais pour les solutions liquides et solides le changement de N_2 provoque à coup sûr la variation de P. Longtemps on a considéré que le coefficient de Henry ne dépendait que de la température, et c'est pour cette raison qu'apparaissait une divergence naturelle entre les données expérimentales et les grandeurs calculées à partir de l'équation $P_2^g = \varphi(T)\, N_2^l$ ou $f_2^g = \varphi(T)\, N_2^l$. Ainsi, la deuxième erreur consiste à s'imaginer que le coefficient de Henry est indépendant de la pression : aux hautes pressions ceci est dénué de fondements.

L'équation (VIII.50) n'est vérifiée que pour une transformation isobare de la concentration. Si par contre la pression varie dans des limites considérables, cette équation devra être utilisée sous une autre forme (voir plus loin).

Exemple 5. Calculer la solubilité du méthane à $P = 1$ et $t = 25$ dans le solvant avec lequel il forme une solution idéale.

Solution. Comme $t = 25$ correspond à une température supérieure à $(t_{cr})_{CH_4}$ (voir l'Appendice 9, page 624), pour le calcul on procède à l'extrapolation des données expérimentales d'après la relation entre la température et la pression de vapeur saturante jusqu'à $1/T = 1:(273{,}2 + 25) = 0{,}00335$; alors on aura une valeur fictive $P \approx 370$. La solubilité de CH_4 dans un solvant quelconque, quand la pression partielle du méthane au-dessus de la solution est égale à 1 atm, sera donc conformément à l'équation (VIII.51) $N^l_{CH_4} = 1/370 = 0{,}00276$, ce qui correspond aux données expérimentales (dans le xylène, par exemple, $N^l_{CH_4} = 0{,}0026$, dans le hexane $N^l_{CH_4} = 0{,}0031$, etc.).

Solubilité du gaz pur

Après avoir adopté pour la déduction de (IX.7) $\overline{V}_2 dP = RTd \ln f_2$ et mis en jeu l'équation (VIII.44), on aura $RTd \ln f_2 = \overline{V}_2 dP + RTd \ln N_2$. En supposant que la grandeur $\overline{V}_2$, qui sera dite volume molaire partiel apparent pour $N_2 = 0$ (le sens de ce terme deviendra évident par la suite; voir p. 303), ne dépend pas de la composition de la solution et en considérant que $\overline{V}_2 \neq \varphi(P)$, on procède à l'intégration de cette équation dans les limites de P_1° jusqu'à la pression totale P (et respectivement de 0 à N_2). Alors compte tenu de (VIII.50), on obtient l'*équation de Kritchevski — Kazarnovski* (1935)

$$\ln (f_2^g/N_2^l) = \ln K' + \overline{V}_2 (P - P_1^\circ)/RT \qquad \text{(IX.9)}$$

où f_2^g et N_2^l ont été pris à condition de l'équilibre, c'est-à-dire sous la pression P et à la température T; K' est la constante de Henry sous P_1°.

La pression de vapeur du solvant est insignifiante. Dans ce cas, on peut identifier f_2^g avec la fugacité du gaz pur sous la pression P et négliger la grandeur P_1°. Alors l'équation (IX.9) prend la forme

$$\ln [(f_2^g)^\circ/N_2^l] = \ln K' + \overline{V}_2 P/RT \qquad \text{(IX.10)}$$

De (IX.9) et (IX.10) il découle que d'après les valeurs du volume molaire partiel apparent du gaz dans la solution, du coefficient de Henry et de la fugacité du gaz sous la pression considérée, il est possible de calculer sa solubilité. Au contraire, si l'on connaît la dépendance $N_2^l = \varphi(P)$, les grandeurs K' et $\overline{V}_2$ peuvent être calculées à l'aide du diagramme $\ln [(f_2^g)^\circ/N_2^l] = \varphi(P)$ (fig. 94, A).

Examinons le cas de la solubilité du gaz dans un métal sous pression, si au cours de la dissolution la dissociation des gaz a lieu. Comme la solubilité du gaz dans le métal est insignifiante, on pourra considérer la solution qui se forme comme infiniment diluée. Puisque la phase gazeuse représente pratiquement

un gaz pur, en équilibre $G_{X_2} = 2\overline{G}_X$. Alors conformément à l'équation (IX.10)

$$\ln \frac{\sqrt{f^g_{X_2}}}{N^g_{X_2}} = \ln K' + \frac{\overline{V}^c_X P}{RT}$$

A des pressions relativement faibles et des hautes températures $f^g_{X_2} \approx \approx P_{X_2}$; en outre, $\overline{V}^g_X \approx 0$, c'est pourquoi $N^g_{X_2} = K''\sqrt{P}$, c'est-à-dire que la solubilité du gaz dans un métal est proportionnelle à $\sqrt{P}$.

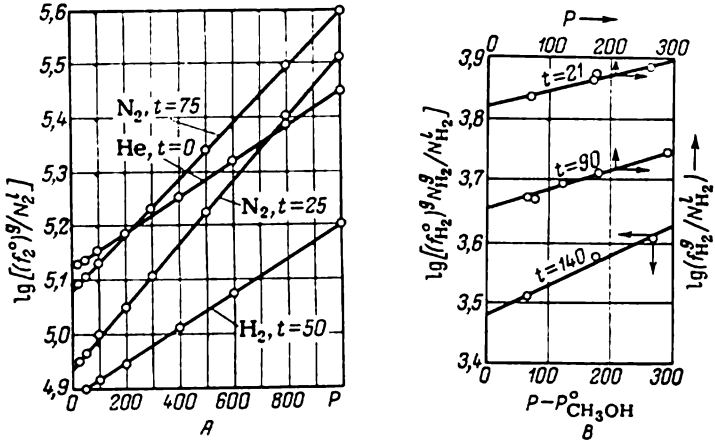


Fig. 94. Solubilité des gaz dans l'eau sous pression:
A — vérification de l'équation (IX.10) (voir l'exemple 7); *B* — vérification des équations (IX.10) et (IX.11). (Voir l'exemple 8.)

Si au cours de la déduction de (IX.9) l'on a pris en considération la variation de $\overline{G}_2$ en fonction de P, nous pourrons dire que l'on a ainsi tenu compte de la variation du coefficient de Henry en fonction de la pression. Par conséquent, l'erreur principale, qui empêchait l'argumentation de la solubilité des gaz sous pression, résidait dans la supposition que la pression influe sur $\overline{G}_2$ uniquement par la concentration du gaz. En négligeant l'action directe de P sur $\overline{G}_2$ on aboutit à (VIII.50); elle est en contradiction avec l'expérience et n'est vérifiée que dans le cas où le changement de concentration a lieu sous P = const.

Aux basses pressions, quand f^g_2 est très petit et $P\overline{V}_2/RT \approx 0$, les équations déduites se transforment directement en (VIII.51). C'est pourquoi K' dans (IX.10) coïncide avec K dans (VIII.51). Toutefois, il n'est pas tout à fait justifié pour autant d'affirmer que la loi de Henry sous forme d'équation (VIII.51) est valable jusqu'à une certaine pression. car par cela on ne dévoile pas sa nature en

tant que loi qui n'est vraie que pour les solutions infiniment diluées. On établit les limites d'application de la loi de Henry en définissant la concentration limite correspondante de la solution. Pour ce qui est de déterminer la pression correspondant à cette limite on pourra dire que c'est un problème secondaire répondant à des fins de commodité pratique.

La dissolution du gaz dans un liquide, lorsque la vapeur se trouve à de faibles pressions, étant le cas le plus répandu en pratique, il faudra se servir de préférence de l'équation (IX.10). Le calcul de la solubilité à l'aide de cette équation donne une bonne coïncidence avec l'expérience bien que lors de la déduction de (IX.10) l'on n'ait pas pris en considération la dépendance de $\overline{V}_2$ par rapport à P vu l'absence des données expérimentales suffisantes.

Si la pression est très grande, il ne faudra pas négliger la relation entre $\overline{V}_2$ et P. Il est impossible de prédire son caractère, toutefois son existence même conditionne la possibilité de l'apparition d'un maximum sur la courbe $N_2 - P$, ce qui ne découle pas de (VIII.50) et (VIII.51). C'est là l'origine de l'opinion erronée selon laquelle la solubilité du gaz augmente nécessairement de manière continue avec l'accroissement de la pression, même aux hautes pressions (à $T = \text{const}$).

Aux très hautes pressions, les changements des volumes du gaz et du liquide deviennent commensurables, et il devient donc inadmissible de négliger le volume du liquide.

Ainsi, si l'on dissout 1 mole d'azote à $P = 1$ ($t = 25$) dans une très grande quantité d'eau, son volume augmente de $\overline{V}_2 = 40$, tandis que le volume de la phase gazeuse diminue de $V_2 \approx 24\,400$; sous $P = 1000$, on a $\overline{V}_2 \approx 40$ et $V_2 = 48{,}8$; si $P = 6000$, $\overline{V}_2 \approx$ ≈ 40 et $V_2 = 28{,}8$. De cette façon, sous $P = 1$ et $P = 1000$ la solubilité augmente avec la croissance de la pression, en ce qui concerne le cas où $P = 6000$, en dépit d'une opinion courante, mais conformément au principe de déplacement d'équilibre (la dissolution est accompagnée d'une augmentation du volume !) elle diminue. Le maximum de solubilité convenant à la pression à laquelle la dissolution n'est pas accompagnée d'un changement de volume ne se trouve pas toujours dans le domaine de très hautes pressions. (Par exemple, la solubilité de l'azote dans l'éther sulfurique à $t = 25$ atteint le maximum sous $P = 500$ à 550.) Plus $\overline{V}_2$ est grand, plus basse est la pression à laquelle il s'observe.

Exemple 6. Comment expliquer que l'équation (VIII.51) donne aux hautes pressions une meilleure coïncidence avec l'expérience que (VIII.50), si aux cas considérés $\overline{V}_2^{\mathrm{l}} > 0$ et $f > P$.

Solution. Quand $\overline{V}_2^{\mathrm{l}} > 0$, conformément à (IX.10) la solubilité du gaz s'avère inférieure à ce qu'on pourrait attendre en se fondant sur l'équation (VIII.50). En même temps, dans la mesure où la fugacité est supérieure à la

pression, la solubilité du gaz doit, avec la hausse de la pression, augmenter plus rapidement qu'il ne s'ensuit de (VIII.51).

Exemple 7. Vérifier l'équation (IX.10) en se fondant sur les données expérimentales suivantes concernant la solubilité de l'azote dans l'eau à 25 °C:

P	25	50	100	200	300	500	800	1000
$N^l_{N_2}\cdot 10^3$ . . .	0,280	0,542	1,015	1,812	2,455	3,558	4,909	5,720

Montrer que l'équation (VIII.50) ne satisfait pas aux données citées.

Solution. La fugacité de l'azote aux pressions mentionnées est déterminée d'après la figure 40. Ensuite, on construit le graphique $\lg (f^g_{N_2}/N^l_{N_2}) = \varphi (P)$ (fig. 94, *A*) à l'aide duquel on trouve conformément à (IX.10) le volume molaire partiel apparent $\overline{V}^l_2 = 2{,}303RT \operatorname{tg} \alpha = 32{,}8$ (le volume molaire partiel s'est avéré égal à 40 ml d'après les données expérimentales). Le coefficient de l'équation (IX.10) $K' = 8{,}576\cdot 10^4$, au lieu de $8{,}467\cdot 10^4$ et $8{,}773\cdot 10^4$ calculés d'après les données expérimentales aux basses pressions [D5, 5, 413]. Par conséquent, dans le cas envisagé $\lg (f^g_{N_2}/N^l_{N_2}) = 4{,}933 + 0{,}0{,}5813P$.

Si l'on traite les données citées à l'aide de l'équation (VIII.50), on obtient le diagramme illustré par la figure 93. Sur ce dessin sont portées les données correspondant à l'équation (VIII.51), qui donnent une coïncidence relativement meilleure; aux hautes pressions ces deux équations ne satisfont pas aux données expérimentales.

La pression de vapeur du solvant est grande. Si le gaz est dissous dans un liquide dont la pression de vapeur est élevée (on y rapporte les solutions de gaz dans l'ammoniaque, dans l'air liquide, etc., dans un grand nombre de solvants organiques, ainsi que dans l'eau à une haute température), le calcul doit s'effectuer d'après l'équation (IX.9).

Par conséquent, si la pression de vapeur saturante du solvant devient importante, il ne faudra pas négliger sa présence dans la phase gazeuse, et c'est pourquoi il ne faudra pas non plus identifier f_2 avec la fugacité du gaz pur à la pression envisagée, c'est-à-dire qu'il sera nécessaire de se servir de la valeur de la fugacité du constituant du mélange gazeux. En tout cas, avant de passer de l'équation moins précise à une équation plus précise, il faudra savoir au juste ce qui, dans les conditions concrètes, est plus grand: l'erreur liée à l'utilisation de l'équation (IX.10), ou bien l'erreur dans la détermination de la solubilité.

En supposant que le mélange gazeux est une solution infiniment diluée (supposition justifiée pour le cas où la teneur du gaz dans le mélange est prédominante), on pourra faire appel à la règle de fugacité (voir page 263) pour le calcul de la fugacité du gaz dans la phase de vapeur f_2. Alors (IX.9) prendra la forme

$$\ln \frac{f^\circ_2 N^g_2}{N^l_2} = \ln K' + \frac{\overline{V}^l_2 (P - P^\circ_1)}{RT} \qquad \text{(IX.11)}$$

où f°_2 est la fugacité du gaz pur sous une pression égale à la pression totale au-dessus de la solution, N^g_2 la fraction molaire du gaz dans la phase de vapeur.

L'équation (IX.11) donne une bonne coïncidence avec l'expérience, ce que l'on peut voir sur la figure 94, B (isotherme $t = 140$).

Les deux équations, aussi bien (IX.9) que (IX.11), se transforment en (VIII.50) quand $\overline{V}_2^l = 0$, et non seulement sous $P = P_1^\circ$, toutefois le deuxième terme du second membre doit être pris en considération même aux cas où la différence des pressions $P - P_1^\circ$ est relativement petite (de l'ordre d'une dizaine d'atmosphères).

Contrairement à (IX.9), l'équation (IX.11) n'est plus vérifiée quand la pression totale se rapproche de la pression de la vapeur saturante du solvant: s'il n'y a pas de prédominance considérable du gaz sur la vapeur du solvant, l'équation (VIII.50) aboutit à de grandes erreurs. Pour ce cas, I. Kritchevski a proposé l'équation (sa déduction est omise)

$$\frac{K^l}{K^g} = \frac{(V_1^g)^\circ - (V_1^l)^\circ}{RT}\left(\frac{\partial P}{\partial N_2^l}\right)_{\text{éq},\,T} + 1 \qquad \text{(IX.12)}$$

où K^l et K^g sont les coefficients de Henry pour le gaz dans les phases liquide et gazeuse; $(V_1^g)^\circ$ et $(V_1^l)^\circ$ les volumes molaires du solvant aux états gazeux et liquide à la pression de sa vapeur saturante; $(\partial P/\partial N_2^l)_{\text{éq},\,T}$ est la dérivée de la pression par rapport à la fraction molaire du gaz dissous dans le liquide pour $N_2^l = 0$.

Pour conclure, il convient de mentionner qu'entre les valeurs expérimentales de $\overline{V}_2^l$ et les valeurs calculées d'après (IX.9), on relève de grandes divergences: dans tous les cas étudiés, excepté l'un d'eux (solution de CH_4 dans H_2O), les volumes molaires partiels réels se sont avérés supérieurs aux volumes calculés. Pour cette raison, il a fallu tenir compte de la variation de $\overline{V}_2^l$ en fonction de N_2^l que l'on négligeait pour la déduction de l'équation (IX.9). Bien que l'équation ainsi calculée [I. Kritchevski et A. Ilinskaya (1945)] s'est avérée exacte sous tous les rapports, on peut s'en tenir, lors de la détermination de la solubilité du gaz à une haute pression, à l'équation (IX.9) ou (IX.10), car le calcul de la solubilité d'après ces équations donne une bonne coïncidence avec les données expérimentales (voir fig. 94, A).

Exemple 8. Au cours de l'étude de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol, on a obtenu les résultats suivants:

$t = 21$	P		76	178	179	272
	$\frac{\text{cm}^3\ H_2}{\text{g}\ CH_3OH}$		8,11	19,5	19,7	29,7
$t = 90$	P	71	74	134	186	300
	$\frac{\text{cm}^3\ H_2}{\text{g}\ CH_3OH}$	11,1	11,7	20,6	29,2	46,5
$t = 140$	P			78	196	281
	$\frac{\text{cm}^3\ H_2}{\text{g}\ CH_3OH}$			16,0	36,9	57,7

L'erreur des mesures se situe entre 1 et 3 %. Calculer en vertu de ces données les valeurs des coefficients de Henry et les volumes molaires partiels apparents de l'hydrogène dans la solution de méthanol.

Solution. Les pressions de la vapeur saturante de CH_3OH sont respectivement égales aux températures indiquées à 0,157; 2,494 et 10,63 atm ([D5, 5, 370, 395). Si à 21 et 90 °C l'application de (IX.10) aboutit à une erreur ne dépassant pas les erreurs de l'expérience, la pression de la vapeur saturante du méthanol est grande à 140 °C, et il serait erroné de négliger sa présence dans la phase gazeuse. C'est pourquoi à 140 °C il faudra, pour le calcul, mettre en jeu l'équation (IX.11).

Après avoir calculé pour les conditions données f_{H_2} et porté sur le diagramme en face de P les valeurs de $\lg (f^g_{H_2}/N^l_{H_2})$ à 21 et 90 °C et en face de $P - P^\circ$ les valeurs de $\lg [(f^\circ_{H_2})^g \cdot N^g_{H_2}/N^l_{H_2}]$ à 140 °C, on obtiendra les droites (voir fig. 94, *B*) dont la position permet de déterminer les grandeurs K et $\overline{V}^l_{H_2}$:

t	21	90	140
K	6760	4410	2970
$\overline{V}^l_{H_2}$	12,1	26,0	40,5

Solubilité du constituant du mélange gazeux

Si l'on considère, comme auparavant, que la solution étudiée conserve les propriétés des solutions infiniment diluées, nous écrirons la condition d'équilibre pour le constituant i du mélange gazeux: $G_i = \overline{G}_i$.

Si l'on admet que dans la solution les gaz n'interagissent pas, l'énergie molaire partielle de Gibbs de chaque constituant ne dépendra que de sa concentration et de la pression totale au-dessus de la solution. C est pourquoi l'équation (IX.9) et toutes les considérations qui s'y rapportent restent valables. C'est également pourquoi si l'on a un solvant avec une petite pression de la vapeur saturante et si l'on pose $\overline{V}^l_i \neq \varphi(P)$, on obtient une équation semi-empirique analogue à (IX.10)

$$\ln \frac{f^g_i}{N^l_i} = \ln K_i + \frac{\overline{V}^l_i P}{RT} \qquad \text{(IX.13)}$$

où f^g_i est la fugacité du constituant dans la phase gazeuse, N^l_i sa fraction molaire dans la solution, P la pression totale.

Bien que l'on puisse considérer que $\overline{V}^l_i$ et K_i ont les mêmes valeurs que pour le gaz pur, en général (I. Kritchevski, A. Ilinskaya) le volume molaire partiel apparent pour la solubilité simultanée des gaz ne coïncide pas avec cette valeur pour le gaz pur.

De (IX.13) il résulte que la solubilité du constituant du mélange gazeux (pour $\overline{V}^l_i > 0$) est inférieure à sa solubilité sous forme pure, car, la fugacité du gaz pur et celle du gaz dans le mélange étant analogues, la pression de ce dernier est supérieure à celle du gaz pur.

Si la fugacité du gaz dans le mélange peut être calculée d'après la règle de fugacité, la solubilité du gaz du mélange est, conformément à l'équation (IX.9), égale à

$$N_i = (N^l_i)^\circ N^g_i \qquad \text{(IX.14)}$$

où $(N^l_i)^\circ$ est la solubilité du gaz pur, N^g_i sa fraction molaire dans le mélange gazeux.

Si la pression totale du mélange gazeux est égale à la pression du gaz pur, on aura conformément à (IX.10) et (IX.13)

$$(N_i^l)^\circ/N_i^l = (f_i^g)^\circ/f_i^g \qquad \text{(IX.15)}$$

où $(N_i^l)^\circ$ et N_i^l sont les solubilités du gaz pur et du gaz du mélange, $(f_i^g)^\circ$ et f_i^g les fugacités qui leur correspondent.

Si le mélange gazeux est dissous dans le liquide avec une grande pression de la vapeur saturante, le calcul se fait d'après l'équation analogue à (IX.11).

Lors de la dissolution du mélange de gaz, on observe également un maximum de solubilité (à la pression quand le volume molaire partiel du constituant dans la phase gazeuse devient égal à son volume molaire partiel dans la phase liquide).

Si les corps dissous interagissent, alors

$$d\overline{G}_i = (\partial\overline{G}_i/\partial P)_{T,N}dP + \sum (\partial\overline{G}_i/\partial N_i^l)_{P,T}dN_i^l$$

'est-à-dire que l'énergie molaire partielle de Gibbs dépend, à température constante, non seulement de la pression totale et de la concentration du gaz considéré, mais aussi de la concentration des autres gaz dans la phase liquide.

L'intégration de cette équation donne l'équation semi-empirique analogue à (IX.10):

$$\ln\frac{f_i^g}{N_i^l} = \ln K_i + \frac{\overline{V}_i^l P}{RT} + \frac{1}{RT}\left[\int_0^{N_2^l}\frac{\partial\overline{G}_i}{\partial N_2^l}dN_2^l + \int_0^{N_3^l}\frac{\partial\overline{G}_i}{\partial N_3^l}dN_3^l + \ldots\right] \qquad \text{(IX.16)}$$

Si les gaz dans la solution n'interagissent pas, elle se transforme en (IX.13).

De cette manière, la différence entre la solubilité du constituant du mélange gazeux et sa solubilité sous forme pure est, en général, conditionnée par trois facteurs: 1) l'influence de la pression; 2) l'influence réciproque des constituants du mélange et 3) l'influence réciproque des constituants dissous. Les deux premiers effets sont pris en considération par l'équation (IX.13) et le dernier l'est par (IX.16); en les négligeant on peut aboutir à des résultats erronés. Si l'on suppose que la solubilité du gaz du mélange est égale à la solubilité du gaz pur à sa pression partielle, le calcul donnera des erreurs encore plus grandes. Cette approximation donne des résultats peu satisfaisants et ne peut être mise en jeu que pour les basses pressions et dans les cas où la fraction molaire du constituant dans la phase gazeuse est voisine de l'unité.

Généralement, si la dissolution est accompagnée d'une augmentation du volume du liquide, la solubilité, à la pression partielle identique, sera d'autant plus petite que la pression totale sera plus grande.

Exemple 9. Le mélange constitué par 80 % de H_2 et 20 % de CO_2 est épuré de CO_2 à l'aide de l'eau à $t = 25$ et $P = 100$. Evaluer la dépense d'eau pour 1000 m³ d'hydrogène, si la solubilité de CO_2 et de H_2 dans H_2O du mélange est respectivement égale à 10,8 et 1,20 m³/m³ de H_2O dans les conditions indiquées. Considérer que l'eau est saturée en bioxyde de carbone à 80 %. Pour la confrontation, faire le calcul en utilisant la loi de Dalton.

Les données expérimentales concernant la solubilité de CO_2 et de H_2 dans H_2O à 25 °C peuvent être exprimées à l'aide des équations:

$$V_{CO_2}^l = 0{,}755P - 0{,}0042P^2, \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \text{ de } H_2O$$

$$V_{H_2}^l = 0{,}0244 + 0{,}01712P - 0{,}0_5196P^2, \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \text{ de } H_2O$$

Solution. Pour 1000 m³, il est indispensable d'absorber 1000·20/80 = = 250 m³ de CO_2, ce qui correspond à une dépense d'eau de 250/10,8·0,8 =

= 28,9 m³. Avec cette quantité d'eau on perd au maximum 28,9·1,20 = = 34,7 m³ ou 34,7·100/1000 = 3,47 % d'hydrogène.

Effectuons le même calcul en supposant que la solubilité du gaz du mélange est égale à celle du gaz pur à sa pression partielle. On obtient de l'équation donnée dans l'énoncé de l'exemple que sous $P_{CO_2} = 0,20 \times 100 = 20$ le volume du bioxyde de carbone dissous est égal à 13,42 m³/m³ de H_2O, ce qui correspond à la dépense d'eau de 250/13,42·0,8 = 23,3 m³. Pour l'hydrogène, on évalue de manière analogue la solubilité égale à 1,38 m³/m³ de H_2O, ce qui correspond à une perte de H_2 de 23,3·1,38 = 32,2 m³ ou 32,2·100/1000 = 3,22 %. Comme on peut le voir en se référant aux résultats, cette méthode de calcul donne une erreur dépassant 19 % dans la dépense d'eau. Cela étant, il faut tenir compte du fait que l'erreur est un peu diminuée, car les erreurs dans les valeurs de consommation d'eau et de solubilité sont de signe opposé et elles se compensent partiellement.

Il découle des résultats des calculs qu'en exécutant le lavage sous haute pression, la consommation d'eau est réduite à un moindre degré qu'on ne s'y attendait. Ce phénomène est lié au fait que le calcul de la solubilité des gaz des mélanges gazeux d'après les pressions partielles donne toujours un résultat exagéré (voir fig. 93).

§ 3. ÉQUILIBRE MÉLANGE GAZEUX — CONSTITUANT PUR

Lors de l'examen de l'influence de la pression extérieure sur la pression de la vapeur saturante (voir page 235) on a dit qu'en pratique il faut tenir compte de l'effet supplémentaire, c'est-à-dire de la solubilité des vapeurs de la phase condensée dans le gaz comprimé.

Examinons à cet effet les lois auxquelles obéit l'équilibre entre le corps pur et le mélange gaz-vapeur. Pour simplifier admettons que la phase condensée est un constituant pur, et la phase gazeuse une solution infiniment diluée. Cette supposition permet non seulement d'exécuter les calculs, mais en première approximation elle correspond aussi à la réalité, car le gaz inerte peut être considéré comme insoluble, tandis que la concentration des vapeurs dans le gaz comprimé est relativement petite. Alors conformément à (IX.7) la variation de la solubilité du corps dans le gaz en fonction de la pression sera exprimée par l'équation

$$(\partial \ln N_1^g/\partial P)_T = (V_1 - \overline{V}_1^g)/RT \qquad \text{(IX.17)}$$

L'analyse de cette équation conduit aux résultats suivants. L'isotherme $N_1^g = \varphi(P)$ commence sous $P = P_1^\circ$, lorsque $N_1^g = 1$. Par la suite, elle baisse, et même brusquement, car aux petites pressions $\overline{V}_1^g \gg V_1$. L'augmentation ultérieure de la pression provoque le ralentissement du rythme de la baisse de solubilité, car étant donné l'invariabilité pratique de V_1 la grandeur $\overline{V}_1^g$ diminue rapidement. A la pression où $\overline{V}_1^g$ coïncide avec V_1, la courbe passera par le minimum. A ce minimum correspondra une pression qui sera d'autant plus grande que V_1 sera petit. C'est pourquoi, par exemple, pour les solutions des vapeurs d'eau dans l'azote comprimé ou dans l'hydrogène comprimé, on a le minimum aux pressions de beaucoup supérieures à $P = 1000$, alors que pour les solutions des liquides organiques dans les gaz comprimés ce phénomène est observé à des pressions bien moins grandes [par exemple, pour les solutions de CCl_4 (l) dans N_2 (g) à $P \approx 100$]. Si pour une petite valeur de V_1 le minimum de la solubilité a lieu aux pressions relativement petites, ceci signifie que la transformation du corps en phase gazeuse est accompagnée d'une forte compression, quand les grandeurs $\overline{V}_1^g$ sont petites [par exemple, pour les solutions de

H_2O (l) dans CO_2 (g) par suite d'une forte striction électrique provoquée par la dissolution]. L'augmentation ultérieure de la pression après le passage du minimum conduira en fin de compte à l'augmentation de $\overline{V}_1^g$, car aux grandes pressions les forces de répulsion commenceront à se faire sentir. C'est pourquoi la courbe $N_2 = \varphi(P)$ se rapprochera progressivement de l'horizontale.

L'allure générale de la courbe de solubilité est représentée sur la figure 95 pour la solution des vapeurs de benzène dans l'azote comprimé.

Des travaux de valeur se rapportant à la théorie de la solubilité des corps dans les gaz comprimés ont vu le jour grâce à I. Kritchevski et à ses collaborateurs [B44]. Pour le cas de la solubilité d'un corps polaire dans un gaz non polaire

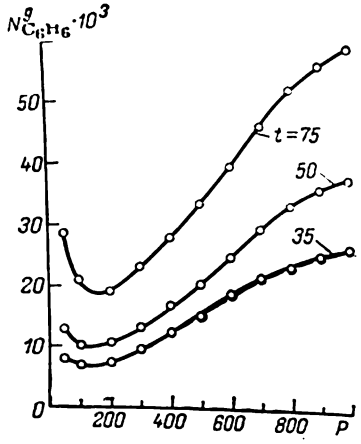


Fig. 95. Solubilité des vapeurs du benzène dans l'azote comprimé.

I. Kritchevski et N. Khasanova sont parvenus à établir une régularité approchée semi-empirique. La présence de l'inflexion sur la branche ascendante de l'isotherme de solubilité a été confirmée dans le travail de I. Kritchevski et D. Gambourg.

§ 4. INFLUENCE DU DEGRÉ DE DISPERSION SUR LA SOLUBILITÉ

De même que la diminution de la dimension des gouttes conduit à l'augmentation de la pression de vapeur, la diminution des dimensions des cristaux entraîne l'augmentation de leur solubilité. Si l'on assimile la tendance des molécules du liquide à la transformation en phase de vapeur à la tendance des molécules de la phase cristalline à la transformation en solution, on pourra mettre en jeu l'équation (VII.39), après y avoir remplacé la pression par les fractions molaires. Alors on obtiendra l'équation

$$\ln (N_2'/N_2) = 2\sigma/RT\,rd \qquad \text{(IX.18)}$$

où N_2' est la solubilité des cristaux fins, N_2 la solubilité des gros cristaux, σ la tension superficielle sur l'interphase cristal — solution, r le rayon des cristaux fins, d la densité des cristaux.

L'équation (IX.18) donne seulement la dépendance approchée de la solubilité par rapport au degré de dispersion, car elle ne prend pas en considération l'hétérogénéité des différentes régions de la surface et correspond à l'indépendance de σ par rapport à r; en outre, les valeurs de σ pour les corps solides ne sont pas toujours fiables.

CHAPITRE X

ÉQUILIBRE SOLUTION — SOLUTION DANS LES MÉLANGES BINAIRES

§ 1. ÉQUILIBRE LIQUIDE — GAZ POUR LES LIQUIDES ENTIÈREMENT MISCIBLES AUX BASSES PRESSIONS

1. Solution idéale — mélange de gaz parfaits

On peut considérer la phase gazeuse comme un mélange de gaz parfaits, si la solution se trouve à une faible pression et si, conformément à la loi de Dalton,

$$P = P_1 + P_2 \text{ ou } P_i = PN_i^g \tag{X.1}$$

où P est la pression totale du mélange, P_i la pression partielle du corps correspondant.

Conformément à (VIII.45) la pression partielle du constituant de la solution idéale est proportionnelle à sa concentration. C'est pourquoi pour chaque température, la dépendance des pressions partielle et totale par rapport à la composition de la solution est exprimée par des droites [voir fig. 96 (les lignes de la pression partielle ne figurent qu'à $t = 36{,}1$)].

En combinant (VIII.45) et (X.1) on aura l'équation

$$P_i = P_i^\circ N_i^l = PN_i^g \tag{X.2}$$

à l'aide de laquelle, la composition de la phase liquide étant donnée, il est facile de calculer la composition de la phase de vapeur, si P_1° et P_2° sont connues (ceci est illustré par la figure 97 où est reproduite une des isothermes de la figure 96 *).

La relation

$$K_i = N_i^g/N_i^l = P_i^\circ/P \tag{X.3}$$

caractérisant la répartition du corps donné entre les phases est dite *constante d'équilibre de phase* (constante de répartition ou relation d'équilibre).

Après avoir exprimé la différence dans la composition des phases coexistantes à P et T donnés à l'aide de l'équation

$$N_1^g/N_2^g = (N_1^l/N_2^l)P_1^\circ/P_2^\circ \tag{X.4}$$

---

* Ici et par la suite les courbes exprimant la composition de la vapeur sont représentées en pointillé.

on s'assure que si $P_1^\circ > P_2^\circ$, alors $N_1^g > N_2^g$. Par conséquent, *la vapeur est relativement plus riche en ce corps dont l'addition au mélange augmente la pression totale de vapeur ou bien diminue, à la pression donnée, la température d'ébullition (première loi de D. Konovalov).*

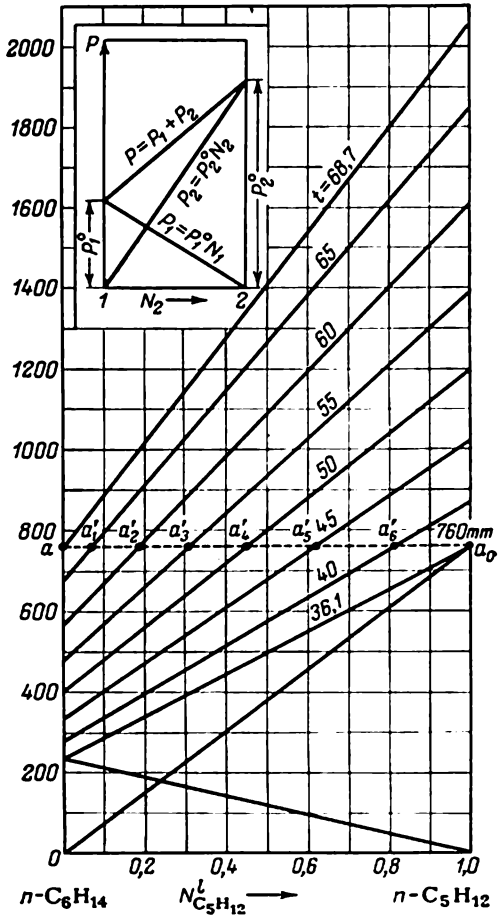


Fig. 96. Pressions partielles et totale de la vapeur en fonction de la composition de la solution idéale.
Système hexane— pentane.

Si la dépendance de la pression de vapeur par rapport à la composition de la solution est connue pour quelques températures et si les températures d'ébullition des liquides purs sont également connues, on pourra construire un diagramme exprimant pour la pression

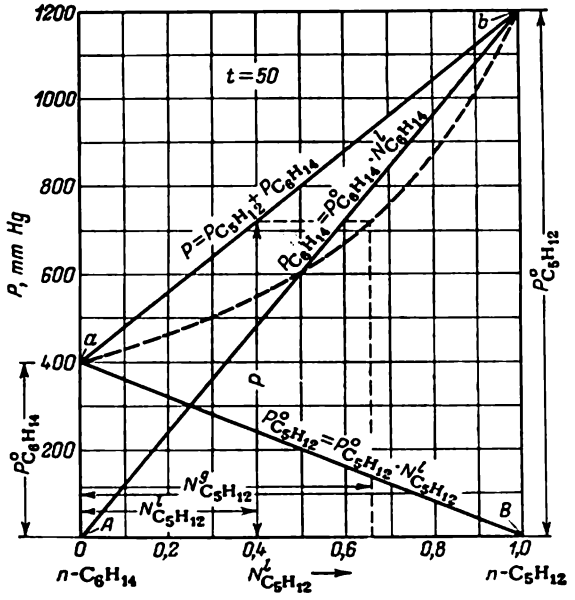


Fig. 97. Diagramme pression — composition pour la solution idéale et le mélange des gaz parfaits.

Isotherme dans le système hexane — pentane.

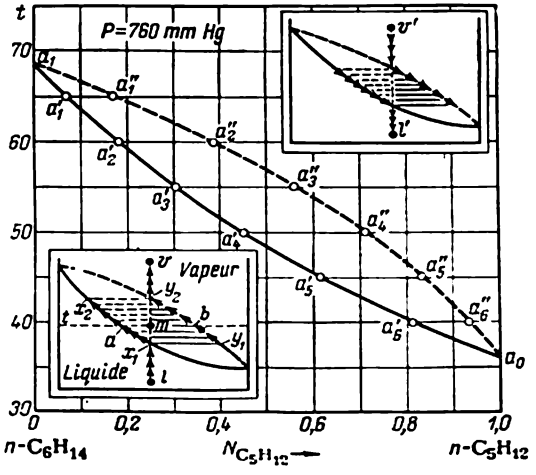


Fig. 98. Diagramme température — composition.

Isobare d'équilibre liquide — vapeur dans le système hexane — pentane.

donnée la température d'ébullition en fonction de la composition de la solution. Un diagramme de ce genre est présenté à la figure 98. Il a été construit à partir des données de la figure 96.

La courbe $a_1a'_1a'_2 \ldots a_0$ est une *courbe d'ébullition*; au-dessous d'elle se trouve le domaine du liquide non bouillant. La courbe $a_1a''_1a''_2 \ldots a_0$ est une *courbe de condensation*; au-dessus de celle-ci il y a le domaine de la vapeur surchauffée. Entre les deux courbes est situé le domaine de coexistence du liquide et de la vapeur (vapeur humide). La composition des phases d'équilibre est définie par l'intersection de l'isotherme donnée avec les courbes d'ébullition et de condensation, tandis que la relation entre ces phases dans le domaine hétérogène est définie d'après la loi du levier. Ainsi donc, au cours du chauffage du liquide l ou bien lors du refroidissement de la vapeur v jusqu'à une température t, le système initialement homogène sera transformé en système hétérogène (point du système w) et désagrégé en liquide (point de phase a) et vapeur (point de phase b) avec la relation *

$$\frac{\text{quantité de liquide}}{\text{quantité de vapeur}} = \frac{mb}{am}$$

Les résultats du calcul sont également représentés sous forme de diagramme composition du liquide — composition de la vapeur; on porte généralement sur les axes la teneur en constituant très volatil. On obtient alors une courbe qui relie les angles du carré et qui s'écarte en haut de la diagonale **. Moins cet écart sera grand, moins la différence dans la volatilité des liquides sera importante; la coïncidence avec la diagonale est une exception rare (certains stéréo-isomères, mélange de la chlorhydrine d'éthylène avec le propylène-chlorhydrine).

---

* Démonstration de la loi du levier: supposons que 1 kg de liquide de composition N_2 se désagrège lors du chauffage en g^l kg de liquide de composition N_2^l (point a) et g^g kg de vapeur de composition N_2^g (point b). Alors il est évident que

$$1 \cdot N_2 = g^l N_2^l + g^g N_2^g = g^l N_2^l + (1 - g^l) N_2^g$$

d'où

$$g^l = (N_2 - N_2^g)/(N_2^l - N_2^g) \text{ et } 1 - g^l = g^g = (N_2^l - N_2)/(N_2^l - N_2^g)$$

ou

$$g^l/g^g = (N_2 - N_2^g)/(N_2^l - N_2)$$

Si l'on représente la droite $N_2^l - N_2^g$ (ab) sous forme d'un levier de première espèce avec le point d'appui m, l'équilibre existera à condition que les masses g^l et g^g fixées aux extrémités du levier satisfassent à cette relation.

** Les systèmes des azéotropes, donnant sur le diagramme l'intersection avec la diagonale, constituent une exception.

2. Solution non idéale — mélange de gaz parfaits

Les systèmes où les dépendances des pressions partielle et totale par rapport à la composition sont exprimées par des droites représentent la limite de laquelle se rapprochent à tel ou tel degré les solutions réelles. C'est pourquoi il est commode de classifier les solutions réelles et les diagrammes qui leur correspondent d'après le caractère des écarts par rapport à la dépendance rectiligne.

Si les écarts sont observés du côté des petites valeurs, on parlera de l'écart *négatif* de la loi de Raoult (fig. 99); si par contre les

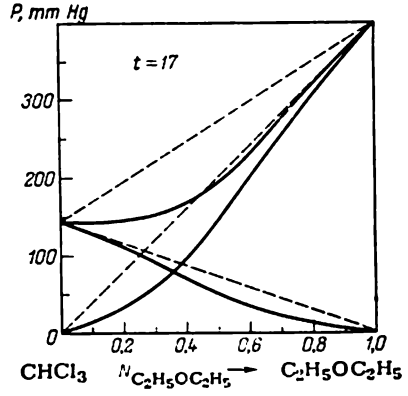


Fig. 99. Pressions partielles et totale de la vapeur en fonction de la composition. Solution non idéale (écarts négatifs par rapport à la loi de Raoult).

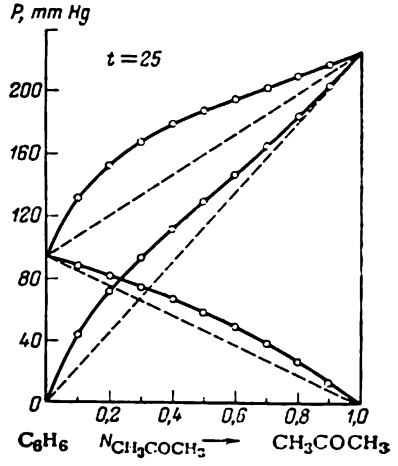


Fig. 100. Pressions partielles et totale de la vapeur en fonction de la composition. Solution non idéale (écarts positifs par rapport à la loi de Raoult).

données expérimentales s'avèrent supérieures aux valeurs calculées d'après l'équation (VIII.45), on parlera de l'écart *positif* de la pression de vapeur (fig. 100).

Aux systèmes du premier type se rattachent les solutions constituées par des corps susceptibles d'interaction. Les solutions de ce type se forment avec dégagement de chaleur (en règle générale, pour elles $\Delta V < 0$); par conséquent, la chaleur de vaporisation du corps à partir de la solution est supérieure à celle d'un corps pur. La baisse de pression de vapeur de ce corps due à la dissolution d'un autre corps s'avère supérieure à la hausse de pression qui a alors lieu. Il en résulte que la pression totale de vapeur au-dessus de la solution baisse.

Aux systèmes du deuxième type se rattachent les solutions se formant avec absorption de chaleur (en règle générale, pour elles

$\Delta V > 0$). La chaleur de vaporisation des corps à partir de la solution s'avère donc inférieure à celle d'un corps pur. Par conséquent, le processus de vaporisation est rendu plus facile, c'est-à-dire que la pression de vapeur s'accroît (l'accroissement de la pression dépasse la dépression due à la dissolution).

Mélanges azéotropes

Si l'écart par rapport à l'idéalité augmente, un minimum peut apparaître aux écarts négatifs (fig. 101, A), tandis qu'aux écarts

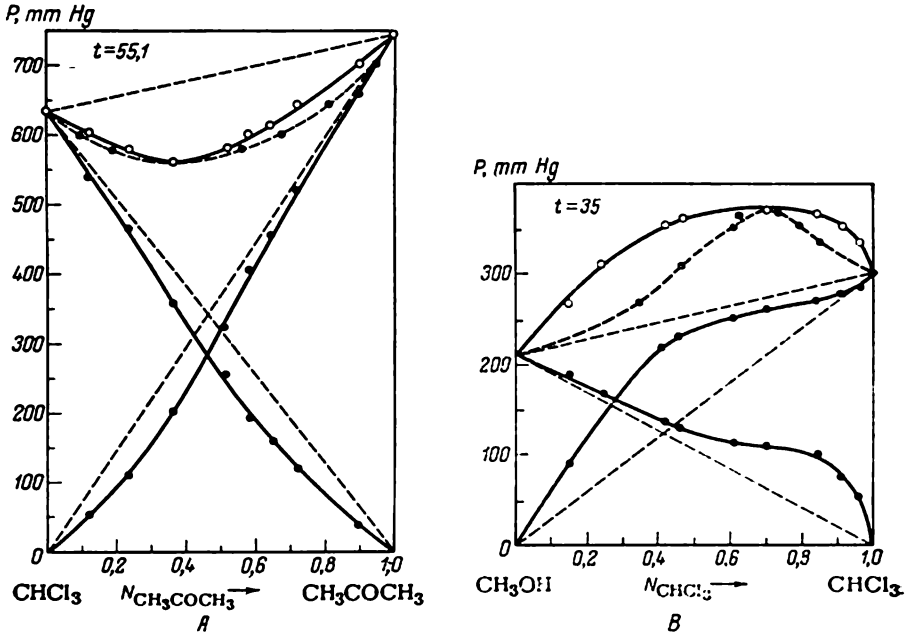


Fig. 101. Pressions partielles et totale de la vapeur en fonction de la composition (solution non idéale):

A — écarts négatifs par rapport à la loi de Raoult avec le minimum de la pression de la vapeur;
B — écarts positifs par rapport à la loi de Raoult avec le maximum de la pression de la vapeur.

positifs (fig. 101, B) c'est un maximum qui pourra faire son apparition. Plus la différence entre les valeurs P_1° et P_2° (ou t_1° et t_2°) est grande, plus les écarts pour la formation de l'extrémum doivent être grands. Dans ces cas, la pression de vapeur pour bien des mélanges de compositions diverses sort des limites de l'intervalle P_1° — — P_2°. Le minimum est caractéristique pour des corps susceptibles de dissociation, tandis que le maximum l'est pour des corps susceptibles d'association.

Le maximum sur le diagramme température — composition correspondra évidemment au minimum sur le diagramme pression — composition et, au contraire, le minimum sur le diagramme température — composition correspondra au maximum sur le diagramme pression — composition.

Aux points d'extrémum de la pression de vapeur (des températures d'ébullition) les compositions du liquide et de la vapeur coïncident (deuxième loi de D. Konovalov, 1881).

On peut la démontrer en raisonnant par l'absurde ou bien de la manière suivante.

Eliminons de (VIII.21) les termes contenant dN_2''; à cet effet multiplions la première équation par N_1'', et la deuxième par N_2''. En les additionnant et en prenant en considération que $N_1''N_2' - N_1'N_2'' = N_1''(1 - N_1') - N_1'(1 - N_1'') = N_1'' - N_1'$, on aura

$$[(\bar{S}_1' - \bar{S}_1'')N_1'' + (\bar{S}_2' - \bar{S}_2'')N_2''] dT + [(\bar{V}_1'' - \bar{V}_1)N_1'' + (\bar{V}_2'' - \bar{V}_2')N_2''] dP + \\ + (N_2'' - N_1')(\partial^2 G'/\partial N_1'^2) dN_2'' = 0 \qquad (X.5)$$

Comme aux points d'extrémum

$(\partial T/\partial N_2')_P = 0$ (sur l'isobare température d'ébullition — composition)

$(\partial P/\partial N_2')_T = 0$ (sur l'isotherme pression — composition)

les facteurs se trouvant devant dT et dP ne tendent pas vers l'infini et $\partial^2 G'/\partial N_2'^2 = 0$, après avoir divisé les deux membres de l'équation (X.5) par dN_2', on s'apercevra que les extrémums sur les courbes $P = \varphi(N_2')$ et $T = \varphi(N_2')$ correspondent à la condition $N_1'' = N_1'$ et $N_2'' = N_2'$.

Après avoir déterminé les valeurs de $\partial^2 P/\partial N_2'^2$ et de $\partial^2 T/\partial N_2'^2$, on voit sans peine que les dérivées secondes sont de signe opposé, c'est-à-dire qu'au maximum sur la courbe $P = \varphi(N_2')$ correspond le minimum sur la courbe $T = \varphi(N_2')$ et inversement.

Ainsi donc, les extrémums témoignent de l'identité de la composition des phases.

Les mélanges où la vapeur qui est en équilibre avec le liquide a dans les conditions données la même composition que le mélange liquide sont dits *azéotropes* *. Ces mélanges sont caractérisés par le fait qu'au cours de la distillation il se forme un condensat de même composition, ce qui rend impossible la séparation du mélange dans ces conditions. Aux points de l'extrémum d'après l'équation (V.47) $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$, et à $P = \text{const}$ (ou $T = \text{const}$) $f_{\text{cond}} = 0$ (voir page 323).

Les mélanges azéotropes sont caractérisés par un écart limite de l'idéalité, leur solubilité réciproque étant encore totale; un petit écart supplémentaire par rapport à l'idéalité entraîne l'apparition d'un domaine d'insolubilité réciproque (voir § 3).

La figure 102 illustre schématiquement les diagrammes de tous les types de solutions examinés en coordonnées pression — composi-

* Du grec a *priv.*, zein, *bouillir*, et trépein, *tourner*.

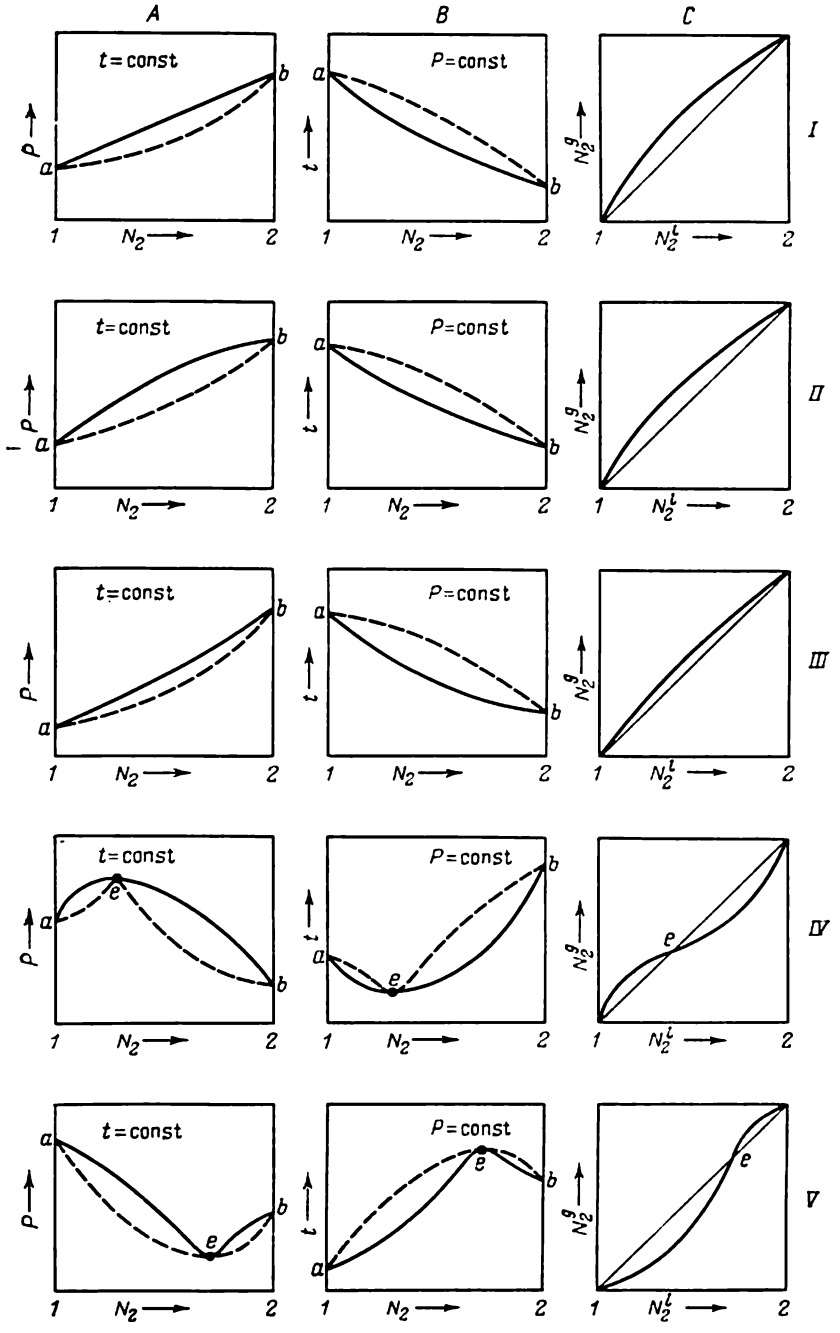


Fig. 102. Différents types de diagrammes d'équilibre liquide — gaz (schéma).

tion (A), température — composition (B) et composition du liquide — composition de la vapeur (C). Cette figure généralise sous forme graphique tout le matériel exposé. Il convient de noter que le deuxième et le troisième diagramme sont identiques pour les trois premiers types de solutions.

Pour le cas des solutions non idéales, la première loi de D. Konovalov s'observe comme auparavant bien qu'en présence d'azéotropes l'addition d'un constituant plus volatil n'augmente pas pour toutes les compositions la pression de vapeur au-dessus de la solution.

L'apparition de l'extrémum est possible non seulement dans les systèmes dont les constituants diffèrent considérablement par leurs propriétés, mais aussi dans les systèmes comportant des corps qui ont une pression presque égale de la vapeur (points d'ébullition), quand un petit écart par rapport à la dépendance linéaire conduit à l'apparition de l'extrémum *. Le point extrémal se trouve alors dans la partie moyenne du diagramme, alors que si on a une grande différence entre les valeurs de P_1° et P_2° (ou t_1° et t_2°) il est déplacé vers le bord du diagramme: dans le cas d'une pression minimale de la vapeur, vers l'excès d'un constituant moins volatil; pour le cas d'une pression maximale, vers le constituant plus volatil; plus la différence entre P_1° et P_2° ou t_1° et t_2° est grande, plus ce déplacement sera important.

Les coordonnées des points de l'extrémum (N_2^1, P) peuvent être calculées d'après l'équation de V. Kiréev (1941)

$$1/N_2^1 = \sqrt{(\ln P_2^\circ - \ln P)/(\ln P_1^\circ - \ln P)} + 1 \qquad (X.6)$$

qui donne généralement une meilleure coïncidence avec l'expérience, que l'écart par rapport à la dépendance linéaire $P = \varphi\ (N_2^1)$ est plus symétrique et que l'extrémum sera moins plat.

Après avoir généralisé les équations (VIII.21), A. Storonkine a déduit l'ensemble des lois connues sous le nom de *lois de M. Vrevski.*

La première loi de Vrevski s'exprime comme suit: *lors de l'élévation de la température d'une solution de composition donnée, sa vapeur est enrichie en constituant pour lequel la chaleur différentielle de vaporisation est plus grande* **. La deuxième loi de Vrevski définit l'influence de la variation de température et de pression sur la composition des systèmes ayant un extrémum de pression et de température:

---

* Pour les mélanges des antipodes optiques pour lesquels $P_1^\circ = P_2^\circ$, la pression de vapeur ne dépend pas de la composition et est égale à la pression de vapeur au-dessus des constituants purs, c'est-à-dire que la ligne $P - N$ est horizontale.

** Faute de données, on utilise généralement non pas les chaleurs molaires partielles de vaporisation, mais les chaleurs de vaporisation des constituants purs. Les erreurs qui en découlent sont d'autant plus petites que la différence entre les chaleurs de vaporisation des constituants est grande et que leurs chaleurs de mélangeage sont petites.

si la pression (la température) du système solution — vapeur comporte un maximum, la hausse de la température dans le mélange azéotrope aboutit à l'accroissement de la concentration du constituant pour lequel la chaleur différentielle de vaporisation est plus grande; si par contre la pression (la température) du système solution — vapeur comporte un minimum, la hausse de la température dans le mélange azéotrope conduira à l'accroissement de la concentration du constituant pour lequel la chaleur différentielle de vaporisation est moins grande. Cette loi est valable pour les états des systèmes binaires éloignés des états critiques. La troisième loi de Vrevski établit la liaison entre les déplacements de la composition du système, comportant un extrémum de pression et de température, et la propriété de la phase stable au-dessus de la température de coexistence lors de la variation de P et T: *lorsque varie la température (la pression) de la solution dont la courbe de pression de la vapeur saturante possède un maximum, la composition de la vapeur de la solution et celle du mélange azéotrope varient dans le même sens; en présence d'un minimum sur la courbe de pression de la vapeur saturante ces compositions varient dans les sens opposés.*

Il découle de ce qui vient d'être dit que si les lois de Konovalov décrivent les changements d'état des systèmes dans les conditions P = const ou T = const, établissant la liaison entre les variations de P ou T de coexistence des phases et les changements de composition d'une des phases dans les conditions données, les lois de Vrevski décrivent les changements d'état des systèmes, quand aux changements de leur composition on impose des contraintes soit sous forme de condition stipulant la constance de la composition d'une des phases coexistantes, soit sous forme de condition stipulant l'égalité des compositions des deux phases coexistantes. De cette manière, ces dernières établissent la liaison entre la variation de P ou T et les changements de composition avec les restrictions données pour cette dernière.

La figure 103 illustre la deuxième loi de Vrevski. Les données expérimentales qui y figurent correspondent aux grandeurs suivantes: à $T_{\text{p. éb. n}}$ $(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{HF}} = 1{,}79$, tandis que $(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{ClF}_3} = 6{,}58$ kcal/mole, c'est-à-dire que $(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{ClF}_3} > (\Delta H_{\text{vap}})_{\text{HF}}$.

Selon la forme de l'extrémum on peut juger du degré d'influence de la pression ou de la température sur la composition de l'azéotrope. Plus l'extrémum sera aigu, moins le changement de composition avec la variation de pression ou de température sera grand. Par contre, si l'extrémum est plat, même une variation relativement faible de pression ou de température provoque un changement considérable de composition de l'azéotrope. Il en est de même pour les systèmes dans lesquels un des constituants est fortement associé, tandis que l'autre n'est pas polaire; dans ce cas, la tendance à la décomposition devient importante.

L'étude des azéotropes a un grand intérêt pratique. Actuellement, plus de 3500 azéotropes binaires sont connus. Parmi eux on trouve

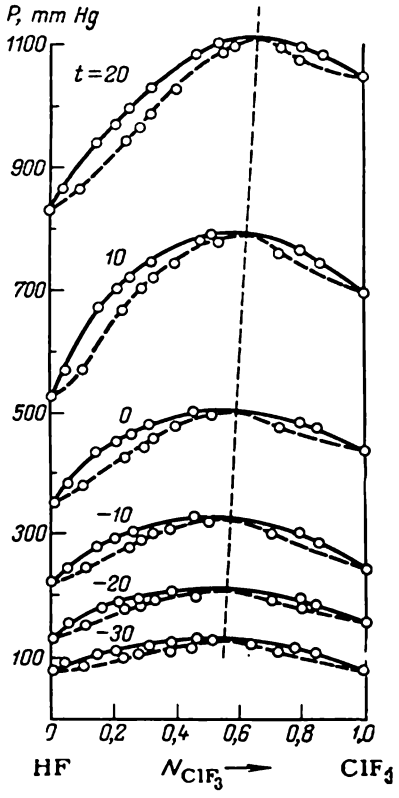


Fig. 103. Influence de la température sur la composition du mélange azéotrope.

les mélanges de H_2O avec HNO_3, de H_2O avec HCl, de H_2O avec C_2H_5OH et d'autres qui ont une grande importance dans l'industrie.

Pression de vapeur

Pour le calcul de la pression de vapeur au-dessus de la solution non idéale, il est indispensable de faire appel à l'équation (VIII.17). Après l'avoir écrite pour $\overline{X} = \overline{G}$ et compte tenu de ce qu'aux petites pressions $f_i = P_i$, on aura, après réduction par RT, pour la solution binaire

$$N_1^l d\ln P_1 + N_2^l d\ln P_2 = 0 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1}\right)_T = -\frac{N_1^l}{N_2^l} = \frac{\partial \ln N_2^l}{\partial \ln N_1^l}. \quad (X.7)$$

L'équation (X.7) donne la possibilité de construire, d'après la courbe de variation de la pression partielle d'un des constituants en fonction de la composition de la solution, une courbe pour le deuxième constituant, si sur la courbe on en connaît au moins un point. Les calculs d'après (X.7) peuvent aboutir à des conclusions erronées soit en résultat de l'inexactitude de certaines données (par exemple, P_1 et P_2 correspondent mal), soit en résultat de l'écart du système par rapport à la loi de Dalton (par exemple, au cas d'association dans les vapeurs); cet écart est facilement pris en considération si l'on substitue les fugacités aux pressions partielles des constituants.

Pour $N_1^l \to 1$ la pression de vapeur des constituants est définie d'après les équations $P_1 = P_1^\circ N_1^l$ (VIII.45) et $P_2 = K_2 N_2^l$ (VIII.51); pour $N_2^l \to 1$, d'après les équations $P_2 = P_2^\circ N_2^l$ (VIII.45) et $P_1 = K_1 N_1^l$ (VIII.51).

Pour le calcul dans tout l'intervalle des concentrations, on se sert généralement de la solution de l'équation (X.7) calculée d'une manière empirique

$$P_1 = P_1^\circ N_1^l \exp\left[\frac{\alpha_2}{2}(1-N_1^l)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-N_1^l)^3\right]$$

et (X.8)

$$P_2 = P_2^\circ N_2^l \exp\left[\frac{\alpha_2+\alpha_3}{2}(1-N_2^l)^2 - \frac{\alpha_3}{3}(1-N_2^l)^2\right]$$

que l'on peut considérer comme suffisamment exacte.

Si les valeurs de P_1° et P_2° sont connues, les constantes α_2 et α_3 peuvent être calculées soit à partir des valeurs des pressions partielles P_1 et P_2 pour une composition (par solution de deux équations à deux inconnues), soit d'après les équations

$$\left.\begin{aligned} \alpha_2/2 + \alpha_3/3 &= \ln\left[(\partial P/\partial N_1^l)_{N_1=0} + P_2^\circ\right] - \ln P_1^\circ \\ \alpha_2/2 + \alpha_3/6 &= \ln\left[P_1^\circ - (\partial P/\partial N_1^l)_{N_1=1}\right] - \ln P_2^\circ \end{aligned}\right\} \quad (X.9)$$

à partir des valeurs des pentes des tangentes à la courbe $P = \varphi(N)$ aux points $N_1 = 0$ et $N_1 = 1$.

Ces deux méthodes ne sont pas exemptes de défauts; pour la première, il convient de déterminer la pression de la vapeur saturante, ce qui est compliquée en ce qui concerne l'appareillage utilisé et l'exécution de l'analyse de la phase de vapeur; la deuxième méthode exige la dérivation graphique qui n'est pas toujours suffisamment sûre au point de rupture de la courbe.

N. Litvinov a proposé le procédé suivant. Le calcul est fait à partir de deux valeurs de P (pour $N_1^l = 0{,}95$ et $N_1^l = 0{,}05$ *);

* Si la courbe de la pression de vapeur comporte un extrémum se trouvant au-delà des limites de $N_1^l = 0{,}05$ à $0{,}95$, les équations (X.10) et (X.11) doivent être remplacées par d'autres équations.

en outre si les mélanges ne diffèrent pas notablement des solutions idéales, les constantes de (X.8) peuvent être calculées approximativement d'après les équations

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha_3}{3} &= -\frac{4{,}606}{4(N_1^1)^3-3(N_1^1)^2}\lg\frac{(P_{N_1^1}-N_1^1P_1^\circ)P_1^\circ}{(P_{N_1'^1}-N_1^1P_2^\circ)P_2^\circ} \\ \frac{\alpha_2}{2} &= \frac{2{,}303}{(N_1^1)^2}\lg\frac{P_{N_1^1}-N_1^1P_2^\circ}{N_1'^1P_1^\circ}+N_1\frac{\alpha_3}{3} \end{aligned}\right\} \quad (X.10)$$

où l'on recommande d'admettre que $N_1^1 = 0{,}95$ et $N_1'^1 = 0{,}05$ (pour des résultats plus exacts respectivement 0,99 et 0,01). Si, par contre, le mélange est très éloigné du mélange idéal, on mettra en jeu l'équation

$$\begin{aligned} P = {} & \frac{0{,}9P_1^\circ-0{,}9P_2^\circ-P_{N_1^1=0{,}95}+P_{N_1^1=0{,}05}}{0{,}04275}(N_1^1)^3+ \\ & +\frac{1{,}8P_2^\circ-0{,}9P_1^\circ-1{,}05P_{N_1^1=0{,}05}-1{,}95P_{N_1^1=0{,}95}}{0{,}04275}(N_1^1)^2+ \\ & +\frac{0{,}04275P_1^\circ-0{,}04275P_2^\circ-0{,}05P_{N_1^1=0{,}95}+0{,}95P_{N_1^1=0{,}05}}{0{,}04275}N_1^1+P_2^\circ \end{aligned} \quad (X.11)$$

à partir de laquelle on détermine les dérivées $(\partial P/\partial N_1^1)_{N_1^1=0}$ et $(\partial P/\partial N_1^1)_{N_1^1=1}$, et ensuite on calcule les constantes α_2 et α_3 d'après l'équation (X.9). Après avoir déterminé α_2 et α_3 on calcule d'après l'équation (X.8) P_1 et P_2, et ensuite $P_1 + P_2 = P$.

Sans tenir compte du moyen utilisé pour le calcul de la relation entre la pression et la composition de la solution, on définira la composition de la vapeur à l'aide de la loi de Dalton.

Pour le calcul de l'équilibre liquide — vapeur, on peut aussi mettre en jeu l'équation

$$N_1^g/N_2^g = \alpha\,(N_1^l/N_2^l) \quad (X.12)$$

où α est une constante empirique.

Pour les solutions idéales α est, conformément à l'équation (X.3), égal à la grandeur P_1°/P_2°. Les écarts par rapport à l'idéalité étant insignifiants, $\alpha \approx$ const (aussi bien pour les isobares que pour les isothermes). L'équation (X.12) est commode pour le traitement des données expérimentales, si l'on exprime $\alpha \approx \varphi\,(P)$.

La relation $P_N - T$ peut être également établie par la méthode de Kiréev (voir page 211).

3. Séparation des constituants de la solution

Vaporisation instantanée

Le processus de vaporisation instantanée (de condensation instantanée) a lieu la composition générale restant constante. Si l'on soumet le mélange liquide (point l sur la fig. 98, page 310) au chauffage isobare, la première bulle de vapeur (de composition y_1), plus riche en constituant très volatil que le liquide pris à l'origine, fera son apparition quand la température d'ébullition sera atteinte (point x_1), et lors d'un apport ultérieur δQ de chaleur. Le liquide sera donc enrichi en constituant à point d'ébullition élevé, ce qui provoquera l'augmentation de sa teneur dans les portions de vapeur suivantes et la hausse de la température d'ébullition (le point de départ se déplacera vers le haut le long de la courbe d'ébullition). Puisque le processus a lieu sans évacuation de la vapeur, le rapport de la quantité de vapeur à la quantité de liquide augmente continûment.

Si l'apport de chaleur continuait jusqu'à la vaporisation intégrale du liquide, la vapeur formée à partir de la dernière goutte de liquide aurait une composition (point y_2) coïncidant avec celle du liquide pris à l'origine, tandis que le reste microscopique du liquide transformé en phase de vapeur aurait une composition x_2. [Le processus de condensation instantanée est également illustré schématiquement par la figure 98 (v' — l')]. Les bras des leviers correspondant aux phases liquides sont représentés par des lignes ininterrompues, tandis que ceux qui correspondent aux phases de vapeur le sont par des lignes en pointillé. On peut voir sur les schémas comment la composition des phases et leur relation changent avec la variation de température (loi du levier).

La séparation des constituants de la solution au moyen de la *vaporisation instantanée* ou de la *distillation en équilibre* se distingue par sa simplicité et elle est particulièrement commode dans les cas où les températures d'ébullition des corps purs sont nettement différentes ou bien quand on veut seulement enrichir le mélange par un des constituants. En pratique, on s'en tient généralement à la vaporisation d'une partie du liquide: si, lorsque la température t est atteinte (fig. 98), on condense la vapeur qui s'est formée, on obtiendra près de 40 % (par rapport à la quantité initiale) du mélange de composition b.

Distillation simple

On appelle *distillation différentielle* ou *simple* (*par vaporisation graduelle*) la distillation en équilibre avec le liquide lors de laquelle la vapeur qui se forme est évacuée et condensée.

La relation entre la masse et la composition du distillat et du reste sera différente selon que la vaporisation est instantanée ou graduelle.

Rectification

La distillation différentielle et à plus forte raison la vaporisation instantanée ne peuvent permettre une séparation intégrale du mélange. Il est vrai que dans le premier cas, on peut obtenir un constituant presque pur, mais il sera en quantité infime. La séparation fine est réalisée au moyen de la *rectification* qui représente une combinaison de vaporisations et de condensations successives (fig. 104). Ce

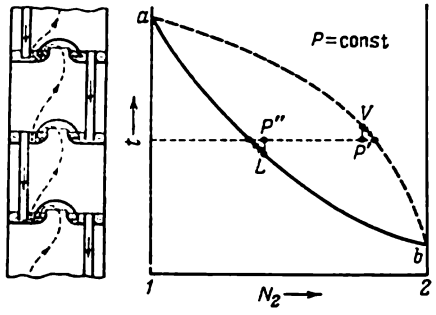


Fig. 104. Schéma de la colonne de rectification et diagramme reflétant son principe de fonctionnement.

processus a lieu dans des colonnes de rectification, dont le schéma de fonctionnement est représenté sur le même dessin. Le principe de la rectification se réduit à ce qui suit. Si le liquide de composition L et la vapeur de composition V, arrivant au plateau donné, ne sont pas en équilibre, il y aura entre eux un échange de chaleur et de masse. Le résultat de ces processus sera : 1) le déplacement de la composition de la vapeur et de la composition du liquide dans les sens indiqués par les flèches; 2) le refroidissement de la vapeur, aboutissant à sa condensation partielle (point P'), et le chauffage du liquide, provoquant sa vaporisation partielle (point P''). De cette manière, le flux de vapeur ascendant, qui par suite du contact avec le liquide perd le constituant à haut point d'ébullition et acquiert un constituant à bas point d'ébullition, est enrichi en celui-ci; quant au liquide, à mesure qu'il s'accumule sur les plateaux il s'écoule par les tubes de trop-plein et est graduellement enrichi en constituant à haut point d'ébullition. Avec un nombre adéquat de plateaux calculé pour un degré de séparation déterminé, on peut obtenir une vapeur à teneur minimale en constituant peu volatil. Si l'on veut obtenir un mélange de composition déterminée, la vapeur (liquide) est prélevée à une hauteur déterminée de la colonne.

Dans les colonnes de remplissage, la composition du liquide et de la vapeur varie continûment.

A mesure qu'on se déplace vers le bas et vers le haut de la colonne (points *a* et *b*), la différence entre les propriétés des phases devient de plus en plus insignifiante, et il devient donc impossible de réaliser une séparation idéalement totale du liquide soumis à la rectification ; pour y parvenir on aurait besoin d'un nombre infiniment grand de plateaux ou bien d'une colonne de hauteur infinie.

Si la courbe $t - N$ ou $P - N$ présente un maximum ou un minimum, le liquide n'est pas totalement distillé quelle que soit sa composition initiale ; on pourra obtenir seulement un constituant pur et un mélange azéotrope. L'interruption du processus de rectification (ou de distillation simple) aux points de l'extrémum s'explique par la coïncidence de la composition du liquide avec celle de la vapeur, par suite de quoi la force motrice de la distillation, c'est-à-dire la différence dans la composition des phases, devient nulle. C'est pourquoi en cas d'équilibre, le mélange azéotrope est vaporisé comme s'il était un corps pur. En ce sens, on pourra se représenter la figure 102, IV et V comme constituée par deux diagrammes semblables à la figure 102, I à III : « constituant 1 — mélange azéotrope » et « mélange azéotrope — constituant 2 ».

Pour séparer les mélanges azéotropes, on doit introduire un troisième corps outre la variation de pression et de température. Dans ce cas, la nature chimique des constituants prend une grande importance, car la variation de pression de vapeur des constituants du mélange devient différente par suite de l'addition d'un troisième corps.

L'efficacité de la rectification (séparation totale, rendements élevés, bilan thermique favorable) est plus grande en théorie qu'en pratique à cause de nombreux phénomènes irréversibles. Pour le calcul, on recourt généralement à un certain nombre de suppositions en vue de simplifier (équilibre entre le liquide et la vapeur à chaque niveau, homogénéité de la composition du liquide sur chaque plateau, travail minimal exigé par la séparation, liquide représentant une solution idéale, etc.).

Pour déterminer le nombre effectif de plateaux, il faut prendre en considération les propriétés des constituants, la durée de contact du liquide avec la vapeur, la hauteur de la couche de liquide au-dessus du plateau, la distance entre les plateaux et leur construction, la chute de pression le long de la colonne conditionnée par le flux de liquide, les pertes de chaleur par la paroi de la colonne, etc. Il n'est pas difficile de prévoir des écarts par rapport au régime idéal, mais leur contrôle quantitatif est impossible ; c'est pourquoi le rendement des colonnes de rectification ne peut être évalué qu'approximativement.

§ 2. ÉQUILIBRE LIQUIDE — GAZ POUR LES LIQUIDES ENTIÈREMENT MISCIBLES AUX HAUTES PRESSIONS

A une haute pression, les constituants de la solution n'obéissent pas à l'équation (VIII.45) ; en même temps, il ne faut pas considérer la phase de vapeur comme un mélange de gaz parfaits, c'est-a-dire qu'il ne faut pas avoir recours à l'équation (VI.14). C'est pourquoi

le calcul de l'équilibre d'après l'équation (X.2) aboutit à de grandes erreurs.

Au lieu de (X.2), on met en jeu l'équation

$$f_i = (f_i^l)_P^\circ N_i^l = (f_i^g)_P^\circ N_i^g \quad \text{ou} \quad \frac{N_i^g}{N_i^l} = \frac{(f_i^l)_P^\circ}{(f_i^l)_P^\circ} = K_i = \varphi(P, T) \qquad (X.13)$$

d'où

$$N_1^l = (1 - K_2)/(K_1 - K_2) \text{ et } N_2^l = (1 - K_1)/(K_2 - K_1) \qquad (X.14)$$

Dans (X.13) les fugacités du constituant pur dans les phases liquide et gazeuse sont prises à la température et à la pression de la solution

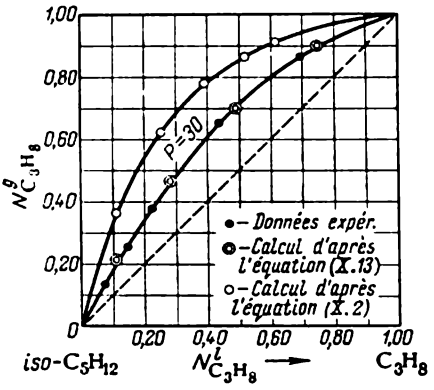


Fig. 105. Compositions d'équilibre du liquide et de la vapeur aux hautes pressions dans le système propane — isopentane.

Vérification des équations (X.2) et (X.13). (Voir l'exemple 4.)

(fig. 105). A une pression modérée, la fugacité du constituant liquide pur sous pression totale peut être remplacée par sa fugacité à la pression de la vapeur saturante (à la température donnée). Si la différence entre P et P_i° est importante, on se verra dans l'obligation de faire le calcul correctif d'après l'équation (VIII.41) :

$$\ln \frac{(f_i^\circ)_P}{(f_i^\circ)_{P_i^\circ}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^\circ}^{P} V_i^\circ \, dP$$

Il est tout à fait naturel que l'équation (X.13) de même que (X.2) ne s'applique qu'aux solutions idéales ; en d'autres mots, l'équation (X.13) ne donne pas la possibilité de calculer avec une grande précision la composition de la vapeur (du liquide) si l'écart par rapport à l'additivité des volumes est grand. Pour les solutions non idéales K_i dépendra non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la concentration ; en outre pour un constituant quelconque $K = 1$ au point critique du mélange (voir ci-dessous) et à la pression de vapeur du constituant pur (à la température donnée).

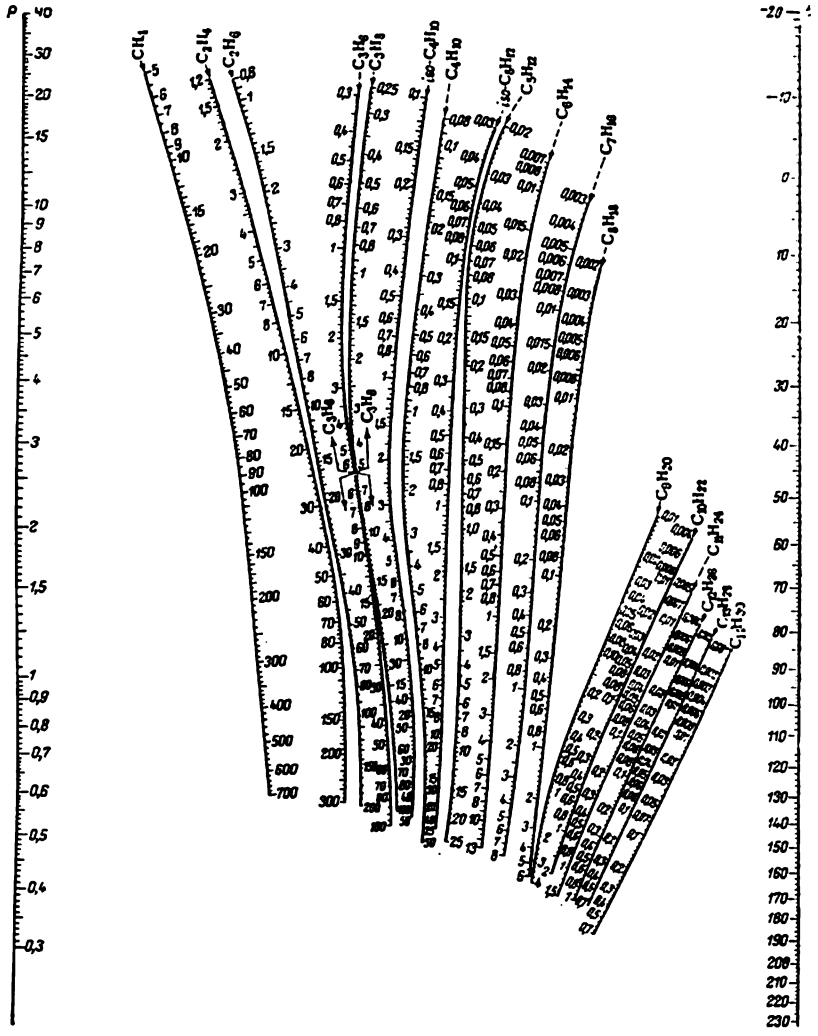


Fig. 106. Variation des coefficients de distribution de certains hydrocarbures en fonction de la température et de la pression.

Le calcul de l'équilibre liquide — gaz se fait le plus souvent d'après les coefficients de distribution auxquels on a généralement recours sous forme de diagrammes $K = \varphi(P, T)$ lors de nombreux calculs pour des systèmes concrets quelconques. Le nomogramme de la figure 106 réunit les données pour une série d'hydrocarbures.

Pour déterminer la composition d'une des phases (par exemple, de la vapeur) d'après la composition connue d'une autre phase, on calcule π et τ et on détermine la fugacité des corps purs à l'état liquide à une pression égale à celle de la vapeur saturante à la température du système. Si la pression dans le système diffère considérablement de cette dernière, on précisera le calcul d'après l'équation (VIII.41). Ensuite, on calcule les fugacités des constituants purs dans la phase gazeuse à la température et à la pression totale du système; enfin, on détermine la composition de la vapeur d'après l'équation (X.13). Si la pression adoptée est suffisamment proche

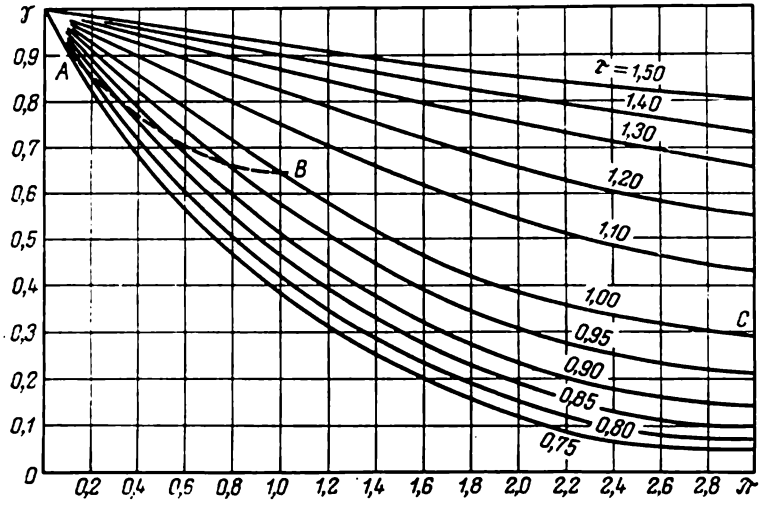


Fig. 107. Variation des coefficients d'activité des hydrocarbures gazeux en fonction de la température et de la pression réduites.

de la grandeur réelle, la somme des fractions molaires des constituants dans la phase gazeuse doit être égale à l'unité. Si par contre $\sum N_i^g \neq 1$, on refait les calculs en se donnant une autre pression de vapeur, jusqu'à ce que la divergence entre dans les erreurs de l'expérience. Pratiquement, ces calculs ne sont pas à effectuer plus de 3 à 4 fois.

Assez souvent, il est indispensable de calculer l'équilibre de phase des hydrocarbures, et ceci dans un très large intervalle de températures et de pressions. On a construit pour ces calculs des graphiques spéciaux embrassant également les domaines où les pressions sont plus grandes et les températures plus petites que les valeurs critiques, c'est-à-dire que le liquide est une phase stable. La fugacité peut être calculée dans ce domaine uniquement à l'aide des données expérimentales concernant la distribution des

constituants dans les phases liquide et gazeuse. Un diagramme de ce genre est représenté sur la figure 107. Dans le domaine mentionné les lignes τ = const sont séparées de la zone de stabilité de la phase gazeuse par la courbe ABC. Au-dessous de cette dernière, le diagramme est construit d'après les valeurs expérimentales des constantes de distribution, et le rapport $(f_i^\circ)^l_{P,\,T}/(f_i^\circ)^g_{P,\,T}$ est remplacé par le rapport $(f_i^\circ)^l_{P_i^\circ}/(f_i^\circ)^g_{\text{cond}}$, où $(f_i^\circ)^g_{\text{cond}}$ est choisi de manière qu'en remplaçant la fugacité du liquide sous pression totale par sa fugacité à la pression de la vapeur saturante la relation (X.13) ne change pas. Par conséquent, la figure 107 est particulièrement commode, quand il faut déterminer la fugacité du liquide à des pressions si considérables que l'on est obligé de tenir compte du changement de $(f_i^\circ)^l_P$ avec la variation de pression, car il n'y a plus lieu d'utiliser l'équation (VIII.41).

La figure 108 représente un diagramme permettant de déterminer directement la fugacité des hydrocarbures liquides à condition qu'ils soient en équilibre avec la vapeur. Ce diagramme rend les calculs encore plus simples, car il n'est plus nécessaire de déterminer la valeur de la pression de vapeur et de l'extrapoler au-dessus de la température critique (si $T > T_{\text{cr}}$).

Exemple 1. Trouver le coefficient de distribution du propane à $t = 75$ et à la pression totale $P = 10$.

Solution. A l'aide des données figurant dans l'*Appendice 9* calculer $\tau = 0{,}94$ et $\pi = 0{,}24$. Ensuite, évaluer d'après la figure 40 (page 183) $\gamma = 0{,}9$, et la fugacité du propane gazeux pur à $t = 75$ et $P = 10$ est donc égale à $(f^\circ_{C_3H_8})^g = 9$. La pression de la vapeur saturante du propane à $t = 75$ $P^\circ_{C_3H_8} = 29$ (voir fig. 56), ce qui correspond à $\pi = 0{,}67$ ($\tau = 0{,}94$). Sur la figure 40 $\gamma = 0{,}71$, ce qui correspond à la fugacité de la vapeur pure et par suite à celle du propane liquide en équilibre avec elle $(f^\circ_{C_3H_8})^l = 28 \cdot 0{,}71 = 19{,}9$ (à $P^\circ_{C_3H_8}$). Considérant que V^l = const, on convertit cette dernière grandeur en fugacité de C_3H_8 (l) dans des conditions réelles. Pour ceci, on mettra en jeu l'équation (VIII.41) qui dans le cas donné prendra la forme

$$\lg \frac{f_P}{19{,}9} = \frac{112{,}5\,(10-28)}{2{,}303 \cdot 82{,}06 \cdot 348{,}2} = -0{,}0308$$

où $V^l_{C_3H_8} = 112{,}5$ ($\rho = 0{,}391$ g/cm³) est déterminé d'après la figure 61 (page 218). Le calcul donne $f_{P\,\text{tot}} = 18{,}6$. Malgré la différence presque triple entre la pression de la vapeur de propane et la pression totale au-dessus de la solution, $(f^\circ_{C_3H_8})^l$ à $P^\circ_{C_3H_8}$ diffère de $(f^\circ_{C_3H_8})^l$ de 7 % seulement.

Conformément à l'équation (X.13), on aura $K = 18{,}6/9 \approx 2{,}1$. Ce résultat signifie que pour une solution idéale quelconque, la concentration du propane dans la phase gazeuse sera 2,1 fois plus grande que dans le liquide. Pour la solution de C_3H_8 — *iso*-C_5H_{12} l'expérience donne $K \approx 2{,}3$ (voir fig. 106 et 114).

Exemple 2. En s'aidant des données de la figure 107, calculer la fugacité du propane à $t = 30$ et $P = 20$.

Solution. D'après les valeurs $\tau = 0{,}82$ et $\pi = 0{,}48$, trouver d'après la figure 107 que $\gamma = 0{,}68$ et $f = 13{,}6$.

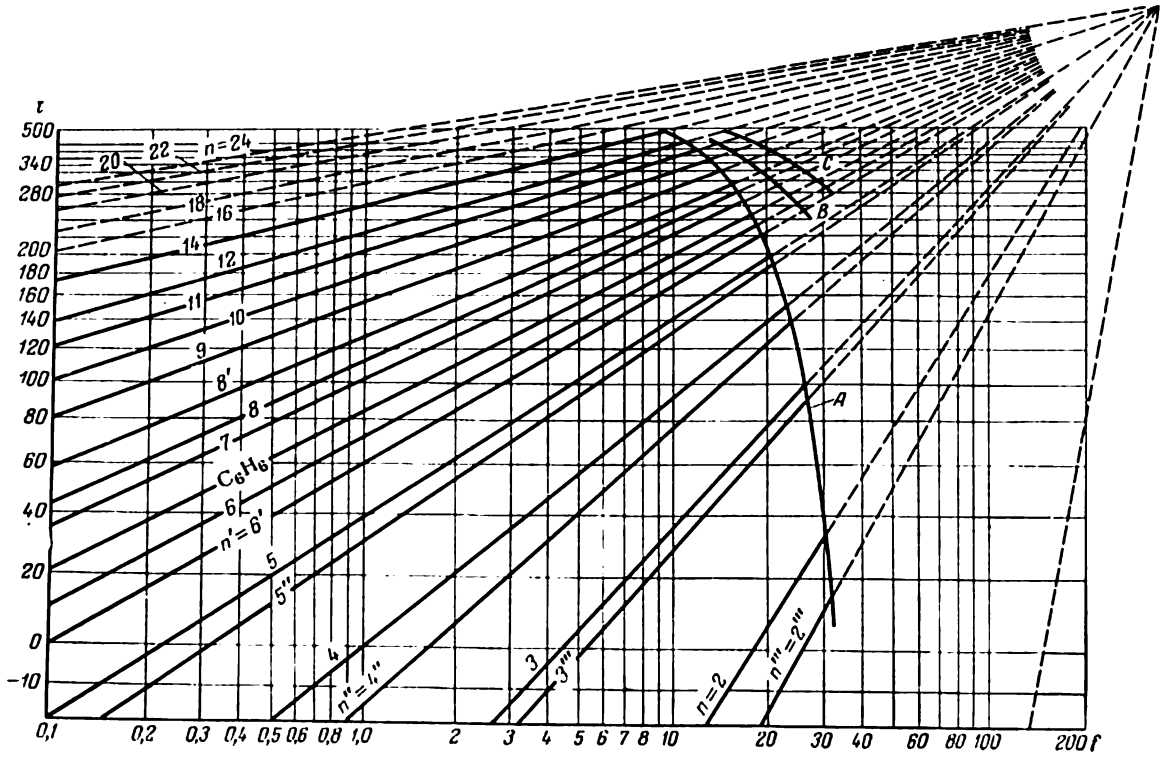


Fig. 108. Fugacités des hydrocarbures liquides:

n-alcanes; *n'*-diiso-alcanes; *n''*-iso-alcanes; *n'''*-alcènes.

Les chiffres sur les droites indiquent le nombre d'atomes du carbone dans la molécule. Les courbes *A*, *B*, *C* relient les points critiques respectivement des alcanes, des naphtènes et des composés aromatiques.

D'après la figure 56 la pression de la vapeur du propane est égale à 11 atm à $t = 30$, c'est-à-dire que $\pi = 0{,}26$, et d'après la figure 40 $\gamma = 0{,}85$ et $(f^{\circ}_{C_3H_8})^{g} = 0{,}85 \cdot 11 = 9{,}3$ (à $P^{\circ}_{C_3H_8}$). Par conséquent $0{,}68 = 9{,}3/f$, c'est-à-dire que $f = 13{,}7$.

Exemple 3. A l'aide des données présentées sur les figures 107 et 108 calculer les constantes de distribution du propane et de l'isopentane, ainsi que la composition des phases d'équilibre à $P = 30$ et $t = 125$.

Solution. D'après les valeurs des paramètres critiques (voir l'*Appendice 9*), on calcule $\pi_{C_3H_8} = 0{,}71$; $\tau_{C_3H_8} = 1{,}08$; $\pi_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}91$ et $\tau_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}86$. D'après la figure 107 $(f^{g}/P)_{C_3H_8} = 0{,}81$ et $f^{g}_{C_3H_8} = 24{,}3$; $(f^{g}/P)_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}51$ et $f^{g}_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 15{,}3$. D'après la figure 108 $f^{l}_{C_3H_8} = 36{,}5$ et $f^{l}_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 9{,}2$; donc

$$K_{C_3H_8} = \frac{36{,}5}{24{,}3} = 1{,}5 \text{ et } K_{iso\text{-}C_5H_{12}} \frac{9{,}3}{15{,}3} = 0{,}6$$

D'après l'équation (X.14), on calcule

$$N^{l}_{C_3H_8} = \frac{1-0{,}6}{1{,}5-0{,}6} = 0{,}445 \text{ et } N^{g}_{C_3H_8} = 1{,}5 \cdot 0{,}445 = 0{,}667$$

Par conséquent, le liquide est constitué par 44,5 % de C_3H_8 et 55,5 % d'*iso*-C_5H_{12} et la vapeur par 66,7 % de C_3H_8 et 33,3 % d'*iso*-C_5H_{12}. Les résul-

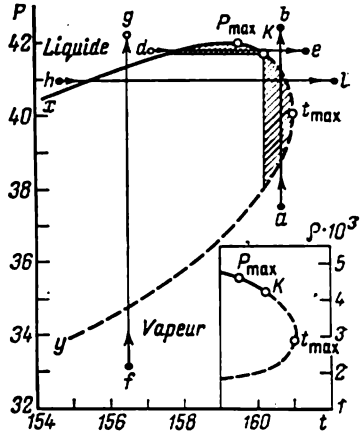


Fig. 109. Fragment du diagramme de phase pression — température, la composition dans le domaine critique étant constante.
Système propane — isopentane $N_{C_3H_8} = 0{,}393$).

tats du calcul sont en accord avec les données expérimentales présentées par les figures 105, 109, 113 et 114.

Exemple 4. En s'aidant des données pour $P = 30$ de la figure 109 : 1) construire le diagramme $N^{g}_{C_3H_8} = \varphi(N^{l}_{C_3H_8})$ et 2) faire le calcul de l'équilibre de phase d'après (X.13) et (X.2) à $t = 100$, 120, 140 et 160 ; comparer les résultats du calcul avec les données expérimentales.

Solution. Après avoir construit le diagramn. $N^{g}_{C_3H_8} = \varphi(N^{l}_{C_3H_8})$ (voir fig. 105, page 324) calculer successivement les constantes de distribution et d'après l'équation (X.13), la composition (voir exemple 1). Ensuite évaluer $P^{\circ}_{C_3H_8}$ (par extrapolation) et $P^{\circ}_{iso\text{-}C_5H_{12}}$ et faire le calcul d'après l'équation (X.2). Les résultats du calcul sont réunis au tableau :

t	Expérience		$K_{C_3H_8}$	$K_{iso\text{-}C_5H_{12}}$	D'après (X.13)		$P^\circ_{C_3H_8}$	$P^\circ_{iso\text{-}C_5H_{12}}$	D'après (X.2)	
	$N^l_{C_3H_8}$	$N^g_{C_3H_8}$			$N^l_{C_3H_8}$	$N^g_{C_3H_8}$			$N^l_{C_3H_8}$	$N^g_{C_3H_8}$
100	0,69	0,87	1,20	0,40	0,75	0,90	44	7,05	0,62	0,91
120	0,48	0,70	1,46	0,58	0,48	0,70	60	10,5	0,39	0,78
140	0,31	0,49	1,66	0,74	0,28	0,47	75	15,0	0,25	0,63
160	0,14	0,25	1,88	0,89	0,11	0,21	100	21,5	0,11	0,37

Les résultats du calcul (voir également fig. 105) montrent que dans les conditions données l'équation (X.13) donne une bonne coïncidence avec l'expérience, tandis que l'équation (X.2) aboutit à des résultats peu satisfaisants, même si l'on tient compte du manque de fiabilité de l'extrapolation de la variation de pression de la vapeur du propane en fonction de la température.

Exemple 5. Le mélange contenant 47 % de C_3H_8, 8 % d'*iso*-C_4H_{10}, 32 % de *n*-C_4H_{10}, 4 % d'*iso*-C_5H_{12} et 9 % de *n*-C_5H_{12} est liquéfié. Calculer la composition de la phase liquide et la pression nécessaire pour la condensation si $t = 93$.

Solution. En se donnant la pression totale, on calcule d'après le nomogramme (voir fig. 106) K_i et ensuite d'après l'équation (X.13), la composition de la phase liquide. Le calcul est réitéré jusqu'à ce que la valeur adoptée P_{tot} satisfasse à la condition $\sum N^l_i = 1$. Les résultats du calcul sont réunis au tableau. Ils montrent que la condensation commence à une pression un peu supérieure à 17 atm.

Constituants	N^g_i	$P_{tot} = 15$		$P_{tot} = 17,5$		$P_{tot} = 17$	
		K_i	N^l_i	K_i	N^l_i	K_i	N^l_i
Propane	0,47	2,10	0,235	1,90	0,247	1,95	0,241
Isobutane	0,08	1,15	0,070	1,04	0,077	1,06	0,075
Butane	0,32	0,94	0,341	0,85	0,377	0,87	0,368
Isopentane	0,04	0,50	0,080	0,46	0,087	0,47	0,085
Pentane	0,09	0,43	0,209	0,388	0,232	0,395	0,228
			0,925		1,020		0,997

1. Phénomènes critiques

Pour les corps purs l'équilibre existe aux points critiques à P_{max} et t_{max} et les propriétés des phases sont alors identiques (voir page 215). Ceci n'est pas observé pour les systèmes binaires, comme on peut le voir sur la figure 109 (comparer également la figure 61 à la page 218 avec le dessin en bas à droite de la figure 109). La phase liquide peut également exister dans les systèmes binaires à $t >$

$> t_{cr}$ et à $P > P_{cr}$, tandis que la pression de la vapeur saturante peut diminuer avec l'accroissement de la température (zone P_{max} — — K). La première loi de D. Konovalov et les lois de M. Vrevski sont inapplicables dans le domaine critique.

En ce qui concerne le système binaire de composition donnée, il existe un domaine déterminé de P et T où a lieu la transformation du liquide en vapeur au cours de la compression isothermique de la vapeur, ainsi qu'à la suite de la condensation partielle. Cette transformation est dite *condensation inverse* (*rétrograde*). La *vaporisation inverse* (*rétrograde*) est aussi possible : au cours du chauffage isobare le liquide est partiellement vaporisé, mais à partir d'une température déterminée (qui varie selon la pression) le chauffage ultérieur aboutit à la diminution de la quantité de vapeur; ensuite le système devient de nouveau homogène, passant totalement à l'état liquide.

Tout ce qui vient d'être dit peut être illustré graphiquement. La courbe xKy qui à la figure 109 correspond au mélange de 60,7 % d'isopentane et 39,3 % de propane comporte un domaine contenant deux phases; à droite, au-dessous de la branche yK se trouve la vapeur; à gauche, au-dessus de la branche xK, se trouve le liquide. La courbe de condensation yK et la courbe d'ébullition xK sont fermées au *point critique* K où la différence entre les propriétés des deux phases disparaît. La condensation inverse et la vaporisation inverse ont lieu uniquement à la traversée du domaine hétérogène dans la zone hachurée (la zone hachurée au-dessus du niveau du point critique K est augmentée pour plus de commodité). Par conséquent, si la pénétration dans le domaine délimité par la courbe xKy et la sortie de ce domaine sont liées à l'intersection d'une même courbe Ky ou Kx (processus *ab* et *de*), c'est la condensation (vaporisation) inverse qui se produit. Si, par contre, le processus a lieu à une pression et à une température inférieures à la pression et à la température critiques, c'est-à dire correspondant au point K (processus *fg* et *hl*), c'est la condensation (vaporisation) ordinaire qui a lieu.

Chaque composition a sa boucle orthobare du type xKy, mais sa largeur et sa position changent lorsqu'on passe d'une composition à une autre. La position du point critique change également : pour des mélanges riches en l'un des constituants, il se trouve à droite de P_{max} ou bien au-dessous de t_{max} ; pour les autres mélanges, il peut être déplacé à gauche, passant par le maximum pour une composition quelconque. A mesure du passage aux systèmes où un des constituants prédomine, cette boucle qui se déplace dans le système de coordonnées P — T se rétrécit en conformité avec la diminution de la différence entre la composition des phases liquide et de vapeur. C'est pourquoi les points P_{max} et t_{max} se rapprochent, et à la limite, quand la composition correspond à un corps pur, les trois points (P_{max}, t_{max} et K) sont réunis en un seul ; la boucle se transforme en courbe

$P = \varphi(T)$ pour un corps pur. La figure 110, construite à partir de données concernant les équilibres de phase dans le système C_3H_8— — *iso*-C_5H_{12}, illustre tout ce qui vient d'être dit.

La courbe critique $K_{C_3H_8} — K' — K'' — \ldots — K_{iso\text{-}C_5H_{12}}$ (*courbe des points de convolution*) réunit les points critiques pour les mélanges de toutes les compositions, en commençant par le propane (point $K_{C_3H_8}$) et en finissant par l'isopentane ($K_{iso\text{-}C_5H_{12}}$). Les boucles correspondent

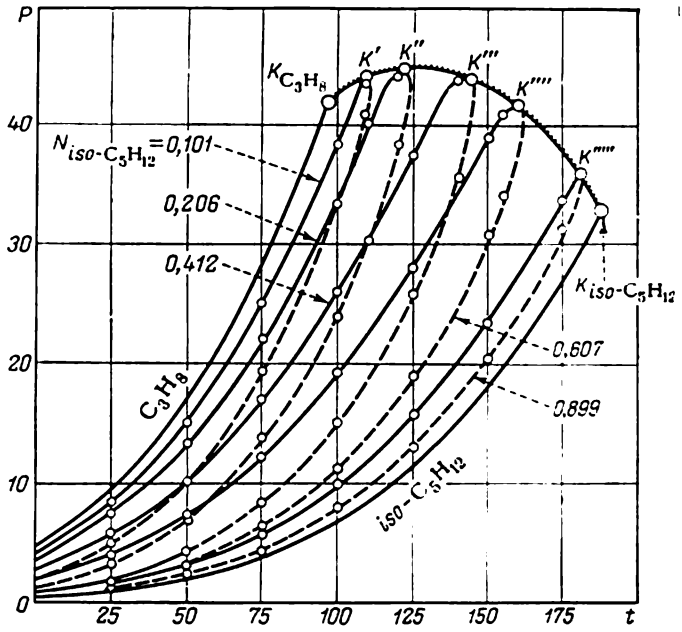


Fig. 110. Equilibre liquide — vapeur dans le système propane — isopentane pour les mélanges de composition variée (isoconcentrés).

à cinq compositions différentes des mélanges (la courbe xKy représentée sur la figure 109 est une image agrandie de la partie supérieure de la courbe d'équilibre pour $N^l_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}607$).

En s'aidant des données de la figure 110, construisons un diagramme spatial température — pression — composition. Ce diagramme (fig. 111) donne une image générale de l'équilibre de phase. On porte en abscisses la température (d'ébullition), en ordonnées la pression (de vapeur) et dans la direction perpendiculaire au plan $P — T$, la fraction molaire d'*iso*-C_5H_{12} (N_2). Sur le plan avant du parallélépipède de coordonnées (plan du propane pur) on a représenté la courbe $P^\circ_{C_3H_8} = \varphi(t)$ interrompue au point critique de C_3H_8 (point K_1); sur le plan arrière (plan d'*iso*-C_5H_{12}) on a repré-

senté la courbe de variation de la pression de la vapeur saturante d'*iso*-C_5H_{12} en fonction de la température, se terminant en son point critique (point K_2). Les deux points critiques sont reliés par la courbe des points de convolution, qui va du plan avant au plan arrière. Cette courbe réunit les points critiques pour les systèmes binaires de toutes les compositions, y compris celles dont l'équilibre

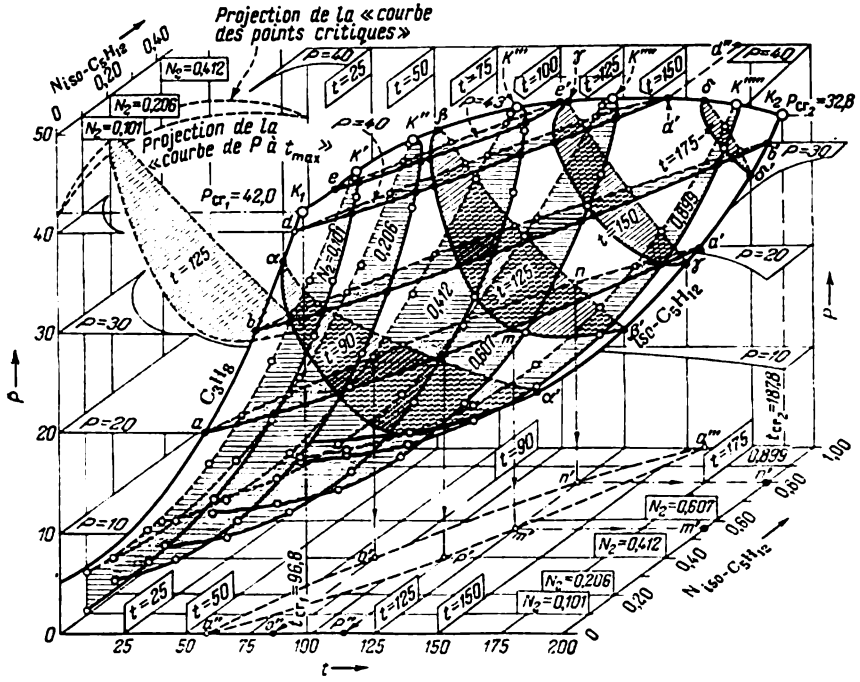


Fig. 111. Diagramme spatial d'équilibre liquide — vapeur dans le système propane — isopentane (l'indice « 1 » se rapporte à C_3H_8; l'indice « 2 », à l'*iso*-C_5H_{12}).

Coupes indiquées N=const (voir fig. 110); P=const (voir fig. 112); et t = const (voir fig. 113).

a été étudié dans le système donné (voir fig. 110). Cinq sections, notées sur la figure 111 par la hachure horizontale, correspondent à ces points. Les projections de la courbe $P^{\circ}_{C_3H_8} = \varphi(t)$ et de cinq sections par les plans de composition constante sur le plan de l'*iso*-C_5H_{12} pur sont montrées à la figure 110.

On peut également voir à la figure 111 les coupes isobares (P = = 20, 30, 40 et 43); une des isobares (P = 20, plan aa') est projetée sur la base de la figure, c'est-à-dire sur le plan température — composition.

La projection des isobares sur le plan horizontal est montrée à la figure 112, qui donne également la projection de la courbe des

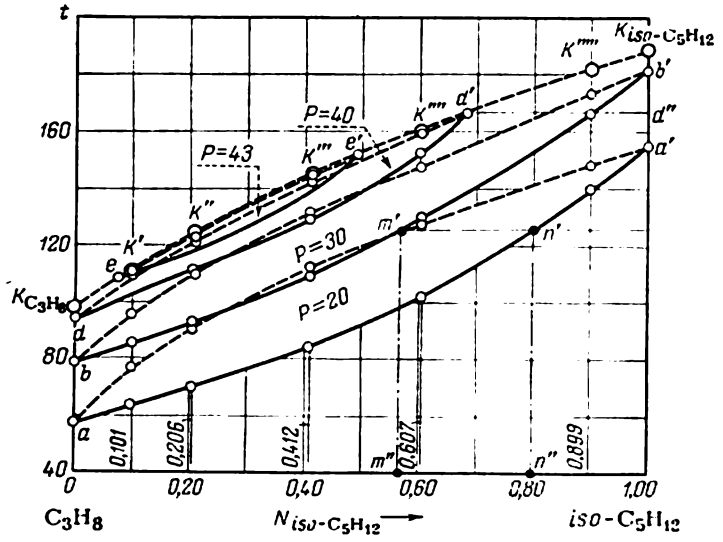


Fig. 112. Equilibre liquide — vapeur dans le système propane — isopentane.
(Isobares température — composition.)

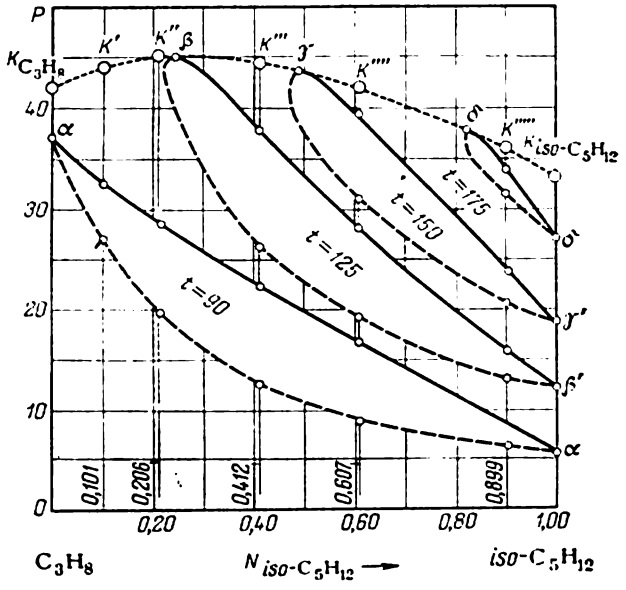


Fig. 113. Equilibre liquide — vapeur dans le système propane — isopentane.
(Isothermes pression — composition.)

points de convolution sur le plan P = const. Avec $P < (P^{\circ}_{cr})_{C_3H_8}$, les sections donnent des contours semblables au contour *ama'n'a* de la figure 112 ($P = 20$); les courbes des contours butent contre les plans des C_3H_8 et *iso*-C_5H_{12} purs, qui limitent le parallélépipède de la figure 111. A des pressions entre $(P^{\circ}_{cr})_{C_3H_8}$ et $(P^{\circ}_{cr})_{iso\text{-}C_5H_{12}}$ les sections restent à une certaine distance de la surface d'*iso*-C_5H_{12} (pour $P = 40$, par exemple, à une distance *d'd''*; voir fig. 111 et 112). Avec l'augmentation de la pression cette distance s'accroît. Enfin, à $P > (P^{\circ}_{cr})_{iso\text{-}C_5H_{12}}$, les plans isobares n'atteignent pas les deux plans de limitation ($P = 43$).

Les coupes isothermiques ($t = 90$, 125, 150 et 175; sur la figure 111 elles sont marquées par la hachure inclinée) forment des sections perpendiculaires aux isobares. La coupe t = const donne, à $t < (t^{\circ}_{cr})_{C_3H_8}$ (90 °C), des courbes qui s'appuient sur les deux plans (section $\alpha\alpha'$). La section $t = 125$ n'atteint plus le plan $N_{C_3H_8} = 1$, car cette température est supérieure à $(t^{\circ}_{cr})_{C_3H_8}$. Enfin, à $t = 175$ l'intervalle des compositions, correspondant à la coexistence de deux phases, devient encore moins important. La projection des isothermes sur le plan $P - N$ est représentée sur la figure 113 qui montre également la projection de la courbe des points P_{max} sur le plan t = const.

Toute verticale correspondant à une composition donnée du système, tracée sur le diagramme $P - N$ à travers le domaine hétérogène, divisera, conformément à la loi du levier, l'isobare — l'isotherme en segments proportionnels à la quantité de phases correspondantes. Il est alors facile de calculer la pression à laquelle la part du liquide sera maximale pour le cas de la condensation inverse.

Si les isothermes du système examiné étaient représentées dans les coordonnées $N^{g}_{C_3H_8} = \varphi(N^{l}_{C_3H_8})$, on aurait obtenu, pour une température inférieure à t_{cr} des deux constituants, une courbe ordinaire réunissant les angles du diagramme, tandis qu'en conformité avec la figure 111 les courbes correspondant aux isothermes $t > t_{cr}$ n'atteindraient pas l'angle $N_{C_3H_8} = 1$.

La forme des sections N = const, P = const, T = const indique le caractère de la figure $P - T - N$ d'équilibre liquide — vapeur dans le système binaire. Elle (fig. 111) comprend un domaine hétérogène limité par deux plans curvilignes dont l'un (le plus proche et plus arrondi) caractérise le changement de composition de la phase de vapeur avec la variation de température et de pression et l'autre représenté en pointillé caractérise la composition de la phase liquide. Ces surfaces se ferment au-dessus de la figure, mais non dans sa partie la plus haute, c'est-à-dire ni sur la courbe P_{max} ni sur la ligne t_{cr} (voir, par exemple, fig. 109), mais sur les points critiques. A l'échelle des dessins présentés, les températures et surtout les pressions coïncident sur la courbe critique et sur la courbe des points de la pression maximale. En ce qui concerne la courbe des points des températures maximales, les températures y sont, dans l'exemple considéré, un peu supérieures à celles qui se trouvent sur la courbe des points de la pression maximale (pas plus de 3 °C), tandis que les

pressions sont de beaucoup inférieures aux pressions maximales (jusqu'à 2 atm). C'est pourquoi sur les différents dessins on ne représente que la courbe critique. La figure $P - T - N$ s'élargit dans sa partie médiane et se rétrécit en haut; les courbes $P = \varphi(t)$ pour les constituants du mélange sont des arêtes.

La figure 114 montre l constante de distribution de C_3H_8 et d'*iso*-C_5H_{12} en fonction de P et T. Les points où les boucles isothermiques sont coupées aux hautes températures par les horizontales

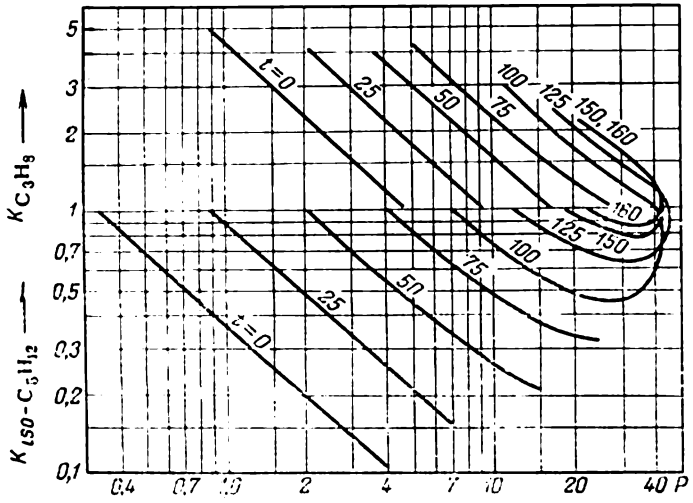


Fig. 114. Constante de distribution en fonction de la température et de la pression.

Système propane — isopentane.

$K = 1$ correspondent aux pressions critiques du mélange, et aux basses températures, à la pression de la vapeur saturante du constituant donné. L'accroissement de K avec P s'explique par la condensation inverse.

Le cas examiné n'est pas unique. Ainsi, si la pression maximale du mélange coïncide avec la pression critique de l'un des constituants (par exemple, le mélange $N_2 - O_2$), la discontinuité dans l'équilibre liquide — vapeur (et ceci est notamment le critère permettant de distinguer le système binaire du corps pur) n'est observée qu'à une extrémité de la figure $P - T - N$, c'est-à-dire pour les mélanges riches en l'un des constituants. Par contre, dans le cas de l'existence d'un extrémum, la discontinuité aura lieu dans la partie médiane du diagramme. Les systèmes caractérisés par l'existence d'un maximum et d'un minimum de température sur la courbe critique sont aussi connus.

De tout ce qui vient d'être dit, on peut tirer un certain nombre de conclusions importantes d'un point de vue pratique, en particulier, l'impossibilité de séparer, à P et T élevés, des mélanges de composition quelconque. Pour réaliser la distillation, il faut soit réduire P (t), soit modifier la composition. Quand l'équilibre gaz — gaz (voir § 3) est réalisable dans le système, la séparation du mélange devient possible, car à très hautes pressions (supérieures à P_{cr}) une pénétration dans le domaine de la boucle analogue à celles représentées sur la figure 119 (page 343) n'est pas exclue.

Exemple 6. Calculer à l'aide de la figure 111 les coefficients de distribution du propane et de l'isopentane à $t = 125$ et $P = 20$.

Solution. En projetant la ligne d'intersection du plan isothermique ($t = 125$) par le plan isobare $P = 20$ (ligne mn) sur le plan $t - N$ (voir aussi fig. 112, ligne $m'n'$), on aura $N^{l}_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}80$ et $N^{g}_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}56$, d'où $K_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 0{,}56/0{,}8 = 0{,}7$ et $K_{C_3H_8} = 0{,}44/0{,}2 = 2{,}2$.

Températures et pressions critiques

Les températures critiques d'un mélange de différents hydrocarbures peuvent être calculées d'après la règle d'additivité de Straus (1880) — Pavlevski (1882):

$$T_{cr} = \frac{g_1 (T_{cr})_1 + g_2 (T_{cr})_2}{100} \tag{X.15}$$

où g_1 et g_2 sont les pourcentages en poids des constituants du mélange. La détermination de la composition en pour cent donne une meilleure coïncidence avec l'expérience qu'en fractions molaires, bien que généralement les résultats dépassent légèrement les données expérimentales *.

On n'a pas encore trouvé de méthode satisfaisante pour déterminer *a priori* P_{cr} des corps quelconques.

Il est évident que

$$P_{cr} = (P_{cr})_2 + \frac{g_1}{100} [(P_{cr})_1 - (P_{cr})_2] + P_{\Delta} \tag{X.16}$$

ou

$$P_{cr} = (P_{cr})_2 + \frac{(T_{cr})_2 - T_{cr}}{(T_{cr})_2 - (T_{cr})_1} [(P_{cr})_1 - (P_{cr})_2] + P_{\Delta} \tag{X.17}$$

où P_{Δ} est l'écart dans la valeur de la pression critique du mélange par rapport à la règle d'additivité; l'indice 1 se rapporte au constituant plus volatil (la première de ces équations découle de la figure 113, la deuxième de la figure 110).

---

* C'est O. Straus qui, pour la première fois, a déterminé la température critique du mélange de deux liquides. A l'aide de l'équation (X.15) il a calculé la température critique de l'eau d'après les températures critiques de l'alcool et d'un mélange d'alcool avec de l'eau.

La vérification des données expérimentales montre que la grandeur P_Δ atteint une valeur maximale pour une composition proche de 50 % en poids;

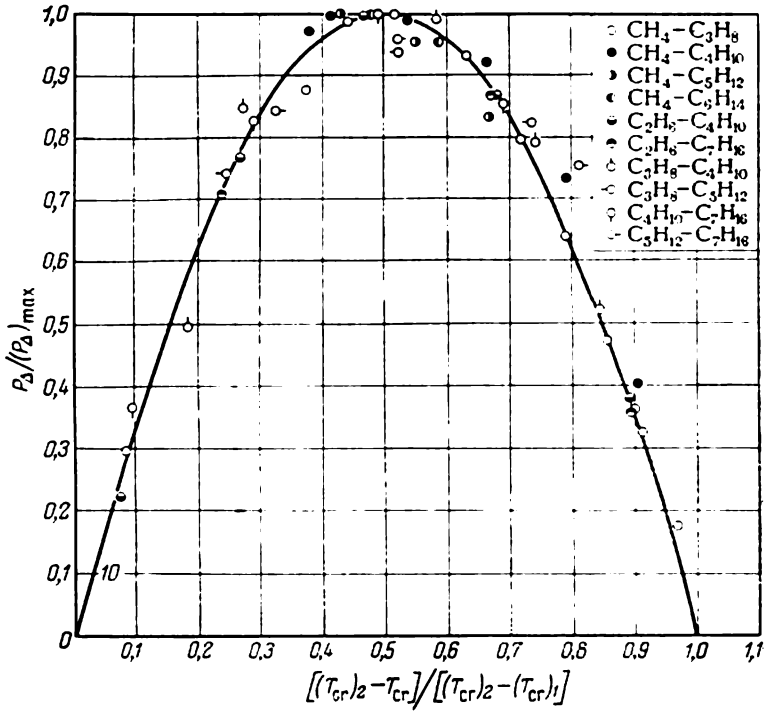


Fig. 115. Températures et pressions critiques dans les mélanges binaires des hydrocarbures.

une courbe générale (fig. 115) est obtenue pour des mélanges d'hydrocarbures de la série du méthane.

§ 3. ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES COMPORTANT DES LIQUIDES À SOLUBILITÉ LIMITÉE

1. Equilibre liquide — gaz

Pour les liquides qui ne sont miscibles que dans une certaine proportion déterminée, on obtient différents types de diagrammes d'équilibre liquide — gaz. Deux de ces types de diagrammes sont schématiquement illustrés par les figures 116 et 117.

La figure 116 se rapporte aux systèmes où la pression de vapeur au-dessus des mélanges est supérieure à celle de la vapeur des liquides purs. Les courbes *ac* et *db* (fig. 116, *A*) expriment la variation

de P en fonction de la composition du système au-dessus des solutions non saturées, tandis que les courbes *ae* et *be* correspondent à la composition de la vapeur saturante au-dessus de ces solutions.

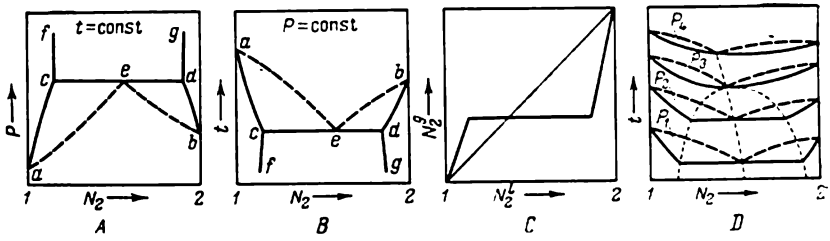


Fig. 116. Schéma des équilibres de phase pour les systèmes constitués par les liquides solubles de façon limitée (cas I).

L'horizontale *cd*, qui réunit les points figuratifs des solutions saturées *c* et *d* embrasse l'intervalle de démixtion, le point *e* caractérise la composition de la vapeur qui est en équilibre avec les solutions

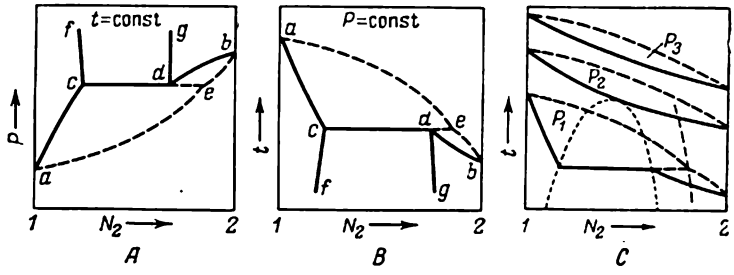


Fig. 117. Schéma des équilibres de phase pour les systèmes constitués par les liquides solubles de façon limitée (cas II).

saturées coexistantes *c* et *d*. Les lignes *cf* et *dg* caractérisent la solubilité réciproque des liquides; en coordonnées $P - N$ elles tendent vers la verticale, car, le changement de volume au cours de la dissolution étant insignifiant, l'influence de la pression sur la solubilité réciproque est très restreinte.

Le même diagramme avec les mêmes désignations en coordonnées $t - N$ est représenté sur la figure 116, *B*. La figure 116, *C* montre l'interrelation entre la composition du liquide bouillant et de la vapeur saturante sèche. Les systèmes examinés sont pour ainsi dire un prolongement logique des systèmes au minimum de température d'ébullition, ce qui est illustré avec évidence à la figure 116, *D*, où le pointillé embrasse le domaine de démixtion (voir pages 340, 341).

La figure 117 représente un diagramme pour les systèmes où la pression de vapeur au-dessus des mélanges se trouve entre P_1° et P_2°. On connaît des systèmes pour lesquels il y a un maximum sur le tronçon *db* de l'isotherme du liquide bouillant; en ce point, la courbe $N_2^g = \varphi(N_2^l)$ coupe la diagonale. Le mélange de phénol et d'eau peut servir d'exemple. Si sur la figure 116, *D* le point de la composition de la vapeur se trouve entre les points de la composition des solutions, il se trouve en dehors de ses limites sur la figure 117, *C*.

Dans tous les cas, les points *c*, *d* et *e* se trouvent sur une même horizontale, car *les pressions de vapeur (totale et partielle) au-dessus des solutions conjuguées sont les mêmes (règle de D. Konovalov).*

Pour le calcul approximatif de l'équilibre liquide — vapeur, on pourra mettre en jeu les lois de Raoult et de Henry, la première pour un corps en excès, la seconde pour un corps en plus petite quantité. Plus la solubilité réciproque des liquides sera petite, plus les résultats du calcul seront précis.

En accord avec la règle de Konovalov pour les solutions riches en premier (I) et deuxième (II) constituants

$$P_1 = K_1 (N_1^l)_{II} = P_1^\circ (N_1^l)_I \quad \text{et} \quad P_2 = K_2 (N_2^l)_I = P_2^\circ (N_2^l)_{II} \qquad (X.18)$$

Il est également évident que

$$P = P_1 + P_2 = P_1^\circ (N_1^l)_I + K_2 (N_2^l)_I$$

et

$$P = P_1 + P_2 = P_2^\circ (N_2^l)_{II} + K_1 (N_1^l)_{II}$$

En combinant ces équations avec la loi de Dalton, on aura

$$N_1^g = \frac{P - K_2}{P_1^\circ - K_2} \quad \text{et} \quad N_2^g = \frac{K_1}{P} \frac{P - P_2^\circ}{K_1 - P_2^\circ} \qquad (X.19)$$

Après avoir calculé à l'aide de (X.18) les grandeurs K_1 et K_2, on pourra évaluer les pressions partielles et totale de vapeur au-dessus des mélanges de composition quelconque, c'est-à-dire construire la ligne *acdb* sur la figure 102, *A* ; en ce qui concerne la courbe de la vapeur saturante sèche (*aeb*), on la construit à l'aide de l'équation (X.19).

2. Equilibre liquide — liquide

La solubilité réciproque des liquides à P=const ne dépend que de la température ($f_{cond} = 2 - 2 + 1 = 1$). Examinons le cas où la solubilité augmente avec la hausse de la température (fig. 118), ce qui est conditionné par les valeurs positives des chaleurs différentielles de dissolution des liquides. La courbe *aK* exprime la solubilité du second liquide dans le premier; la courbe *bK* exprime la solubilité du premier liquide dans le second. Le point *K*, où la composition des deux solutions saturées devient identique, est dit *point*

de dissolution critique *. En ce point $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$, tandis que $f_{cond} = 0$. A $t > t_{cr}$, les deux liquides sont miscibles dans des proportions quelconques. De cette façon, la courbe *aKb*

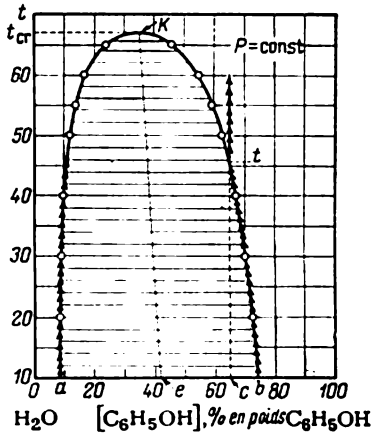


Fig. 118. Diagramme température — composition pour les liquides miscibles de façon limitée avec point critique supérieur.
Système eau — phénol.

partage tout le diagramme en deux parties: le domaine inférieur correspond à la démixtion et le domaine supérieur aux systèmes homogènes.

Les changements de composition des phases et du rapport entre leurs quantités sont montrés sur l'exemple du mélange de composition *c*. Si on le chauffe, la teneur en phase qui est une solution du second liquide dans le premier diminuera et à la température correspondant au point *t*, elle deviendra nulle, c'est-à-dire que le système sera transformé en système homogène.

Conformément à la *règle de V. Alexéev* (1886), *quand on partage en deux les lignes de connexion du diagramme de phase, les points de division sont situés sur une même droite qui se termine au point critique de dissolution* (droite *eK*). Cette règle donne la possibilité de compléter les données expérimentales concernant la solubilité réciproque des liquides, ainsi que d'évaluer la composition au point critique d'après la valeur connue de t_{cr}. La règle d'Alexéev est approchée, elle est la plus exacte quand on exprime la composition en pourcentages en poids.

Outre les systèmes examinés, il existe également des systèmes où il y a sur la courbe de solubilité un point critique inférieur, et

* C'est D. Abachev (1857) qui a étudié le premier la solubilité réciproque de deux liquides et sa variation en fonction de la température; c'est lui aussi qui a prédit l'existence d'un point critique et a étudié plus tard la chaleur de dissolution en fonction de la nature des liquides. V. Alexéev a décrit les systèmes examinés, a élaboré la méthode expérimentale de leur étude et a découvert l'existence des points de dissolution critiques (1875-1886).

des systèmes où il y a un point critique supérieur et un point critique inférieur.

Conformément à la règle de V. Sémentchenko il existe une similitude entre les points critiques de dissolution et les points de transformation de phase de deuxième ordre (voir page 239).

3. Equilibre gaz — gaz

Van der Waals attira l'attention sur la possibilité de l'équilibre hétérogène gaz — gaz. Toutefois, ces suppositions n'ont été confirmées expérimentalement que récemment dans les travaux de I. Kritchevski, P. Bolchakov et D. Tsiklis [B87]. La solubilité réciproque limitée des gaz est observée à de très hautes pressions, quand l'action des forces intermoléculaires devient si importante que l'on ne peut plus parler de l'indépendance énergétique des gaz dans le mélange *, et c'est pourquoi la théorie d'une solubilité réciproque illimitée des gaz peut être mise en question. Ces travaux ont abouti à un certain nombre de conclusions intéressantes et ont permis de donner non seulement une image générale des équilibres de phases dans les systèmes binaires, mais aussi laissé entrevoir la possibilité d'utiliser à des fins pratiques l'effet examiné pour la séparation des gaz.

Les résultats d'un certain nombre d'expériences sont représentés par les isothermes sur la figure 119, où l'on peut voir qu'à une température donnée il existe une pression au-dessous de laquelle les gaz se mélangent d'une manière illimitée (points de dissolution critiques K). A des pressions bien plus hautes, on assiste à la démixtion d'un mélange homogène en deux phases; avec l'accroissement de la pression la démixtion gagne un intervalle de concentrations de plus en plus grand, par suite de quoi les domaines de solubilité réciproque se rétrécissent et la composition des phases d'équilibre diffère de plus en plus. Ainsi donc, si l'on comprime à $t = 100$ un mélange contenant 57 % molaires de NH_3, il sera homogène jusqu'à $P = 2600$ (point K); si la pression continue à augmenter, la démixtion se produit et, par exemple, à $P = 5000$, le mélange sera composé de deux phases contenant respectivement 18 % (point a) et 84,5 % (point b) de NH_3. Si la composition du mélange soumis à la compression isothermique diffère grandement de la composition critique, la composition des deux phases se distinguera d'une manière importante au début de la démixtion. Avec l'accroissement de la température, le domaine de démixtion se rétrécit et se déplace vers les hautes pressions, c'est-à-dire que la pression du début de la démixtion augmente; cela étant, la composition des phases critiques change peu.

Toutes ces conclusions montrent qu'il existe une analogie entre le comportement des mélanges gazeux aux pressions élevées et celui d'une solution liquide à solubilité réciproque limitée aux basses températures, c'est-à-dire d'une solution ayant un point critique supérieur. On peut examiner chaque isotherme de la figure 119 comme si elle était une isobare « renversée » de la figure 118. Cette similitude n'est pas purement formelle car il y a une analogie évidente dans l'action de la hausse de pression et de la baisse de température. La similitude des isothermes d'équilibre gaz — gaz et des isobares d'équilibre liquide — liquide permet d'utiliser la règle de la droite médiane de V. Alexéev pour la construction de la courbe d'équilibre gaz — gaz. Pour résoudre la question de savoir s'il existe une pression au-dessus de laquelle commence la démixtion, il est indispensable d'établir si pour le mélange aux hautes pressions l'apparition sur la

* Les grandes densités des gaz fortement comprimés peuvent servir de confirmation indirecte à ce qui vient d'être dit. Ainsi, à $t = 65$ et $P = 15\,000$, la densité de l'hydrogène gazeux dépasse presque de deux fois la densité normale de l'hydrogène liquide.

courbe fugacité — fraction molaire d'un point d'inflexion ayant une tangente horizontale est possible *.

En dérivant (VIII.9) par rapport à la fraction molaire du constituant à P, T = const et en égalant la dérivée à zéro, on aura

$$RT\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_i}\right)_{P,T}=\frac{RT}{N_i}+\int_0^P\left(\frac{\partial \overline{V}_i}{\partial N_i}\right)_{P,T}dP=0 \qquad \text{(X.20)}$$

De cette équation il résulte que $(\partial \ln f_i/\partial N_i)_{P,T} = 0$, seulement si

$$(\partial \overline{V}_i/\partial N_i)_{P,T}<0 \qquad \text{(X.21)}$$

L'expression (X.21) est une condition nécessaire et suffisante de démixtion du mélange. De cette manière, conformément au principe de Le Chatelier, la

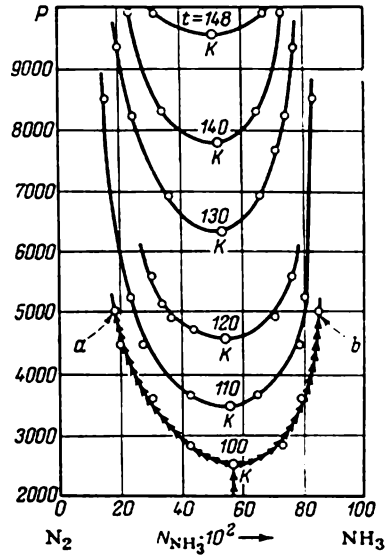


Fig. 119. Solubilité mutuelle limitée des gaz.
Isothermes d'équilibre gaz — gaz dans le système azote — ammoniac.

décomposition en deux phases gazeuses n'est possible que pour les mélanges qui sont formés par des corps purs avec l'augmentation du volume.

De (X.20) il découle que la démixtion ne peut avoir lieu ni pour $N_i \to 0$, ni pour $N_i \to 1$, car dans le premier cas RT/N_i tend vers l'infini, alors que la dérivée $(\partial \overline{V}_i/\partial N_i)_P$ conserve une valeur constante (voir fig. 78, A, page 269); dans le second cas, bien que RT/N_i soit minimal, $(\partial \overline{V}_i/\partial N_i)_{P,T}$ tend aussi vers zéro. C'est pourquoi la démixtion a plus de chances de se produire dans les domaines « médians » des concentrations.

* Tout en laissant de côté l'argumentation rigoureuse de ce critère, on peut mentionner l'analogie observée dans les conditions de démixtion des systèmes unitaires et binaires: la démixtion du gaz pur en liquide et vapeur saturante correspond à l'apparition sur l'isotherme pression — volume d'un point d'inflexion ayant une tangente horizontale [voir fig. 60 (page 216) et les équations (VII.10) et (VII.11)].

Malheureusement, il est difficile de faire le calcul d'après (X.20) pour déterminer la pression à laquelle a lieu la démixtion vu l'absence de données numériques concernant les dérivées $(\partial \overline{V}_i/\partial N_i)_{P,T}$ à de très hautes pressions. On peut seulement évaluer d'une manière assez grossière l'ordre de grandeur de cette pression, en admettant que $(\partial \overline{V}_i/\partial N_i)_{P,T} = \text{const}$ jusqu'à quelques milliers d'atmosphères.

Exemple 7. Déterminer la pression à laquelle un mélange d'azote et d'ammoniac, contenant 53 % en volume de NH_3 et ayant une température de 130 °C, commencera à se décomposer en deux phases. Poser que dans tout l'intervalle des pressions de $P = 0$ jusqu'à P_{cr} la valeur $(\partial \overline{V}_2/\partial N_2)_{P,T} = -10$. Vérifier la vraisemblance de cette supposition en s'aidant des données expérimentales présentées sur la figure 119.

Solution. En vertu de l'équation (X.20), on aura

$$\frac{82{,}06 \cdot 403{,}2}{0{,}53} + \int_0^P (-10)\, dP = 0$$

ou bien 62 430 — 10P = 0, d'où P = 6243. D'après la figure 119 P = 6300.

§ 4. ÉQUILIBRE LIQUIDE — GAZ POUR DES LIQUIDES NON MISCIBLES

Le système considéré est monovariant. En présence de deux liquides, la composition et la pression de la vapeur sont définies

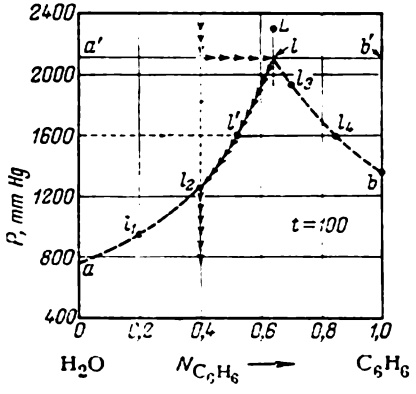


Fig. 120. Diagramme pression — composition pour deux liquides non miscibles.
Système eau — benzène.

uniquement par la température et ne dépendent pas de la relation entre les constituants, et en outre

$$P = P_1^\circ + P^\circ \qquad (X.22)$$

(isotherme $a'b'$ sur la figure 120).

Bien entendu, il n'existe pas de liquides absolument non miscibles, car tous les liquides sont solubles à un certain degré, c'est-à-dire qu'ils abaissent réciproquement la pression de vapeur. C'est pour-

quoi la ligne $a'b'$ doit d'une part se trouver un peu plus bas que ne le montre la figure 120, et de l'autre, elle ne doit pas atteindre les axes des constituants purs (voir fig. 116, A). Si la solubilité réciproque est infime, ces corrections n'ont aucune importance pratique.

On considérera la phase de vapeur comme un mélange de gaz parfaits; alors conformément à la loi de Dalton sa composition sera définie par l'équation

$$N_1^g = P_1^\circ/(P_1^\circ + P_2^\circ) \text{ et } N_2^g = P_2^\circ/(P_1^\circ + P_2^\circ) \qquad (X.23)$$

Ainsi donc, pour le système H_2O — C_6H_6 à $t = 100$

$$N_{C_6H_6}^g = 1350 : (760 + 1350) = 0{,}64$$

c'est-à-dire que la composition de la vapeur se trouvant à $t = 100$ en équilibre avec l'eau (point a') et le benzène (point b') sera représentée par le point l. Ceci signifie que si l'on baisse la pression au-dessus du mélange d'eau et de benzène de toute composition à $t = 100$, l'ébullition commencera dès que l'on aura $P = 760 + 1350 = 2110$ mm Hg.

Si le mélange de base a la même composition que la vapeur qui se forme (par exemple, point L), la pression commencera à baisser ($f_{cond} = 2 - 1 + 1 = 2$) après la vaporisation isobare de tout le mélange ($f_{cond} = 2 - 3 + 1 = 0$), c'est-à-dire que la vapeur sera surchauffée. Lors d'une compression isothermique de la vapeur les phénomènes examinés auront lieu dans l'ordre inverse.

Si la composition du mélange de base se distingue de celle de la vapeur, les processus de vaporisation (et de condensation) auront lieu de manière toute différente: après la vaporisation des deux constituants (dans l'exemple considéré dans une proportion de 0,64 : 0,36) l'un d'eux restera dans la phase liquide, sa vaporisation aboutira au changement de composition de la vapeur et à la baisse de pression ($f_{cond} = 2 - 2 + 1 = 1$). Ceci continuera jusqu'à ce que la phase liquide disparaisse, après quoi la vapeur de composition invariable sera surchauffée. De cette manière, la vaporisation et la condensation des mélanges semblables sont caractérisées par la présence d'un certain intervalle de pressions où un liquide pur et un mélange de vapeur coexistent.

L'interrelation entre la pression et la composition de la vapeur est exprimée par les équations (X.23) auxquelles correspondent deux courbes. Ainsi, pour $N_{C_6H_6} = 0{,}2$ et 0,4 l'eau sera le constituant en excédent, c'est pourquoi la pression dans le système sera respectivement égale à 760 : 0,8 = 950 mm Hg (point l_1) et 760/0,6 = 1265 mm Hg (point l_2); pour $N_{C_6H_6} = 0{,}7$ et 0,85 la pression dans le système sera respectivement égale à 1350 : 0,7 = 1930 mm Hg (point l_3) et 1350 : 0,85 = 1590 mm Hg (point l_4). Par conséquent, les courbes al et bl sont le lieu géométrique des

points de rosée, tandis que la ligne *a'lb'* est une ligne du début de la condensation.

De cette manière, au-dessus de *a'b'* se trouve le domaine de la phase liquide, au-dessous de *alb*, le domaine de la vapeur surchauffée ; *a'la* est le domaine du mélange de l'eau avec la phase de vapeur, dont la composition est définie par l'intersection de l'isobare avec la courbe *al*; *b'lb*, le domaine de coexistence du benzène liquide avec le mélange de vapeur, dont la composition est définie de la même manière.

On doit noter que si le mélange comprimé, contenant 40 % de C_6H_6, est soumis à une pression de 2110 mm Hg, après la vaporisation de tout le benzène (avec l'eau dans une proportion de 0,64 :0,36)

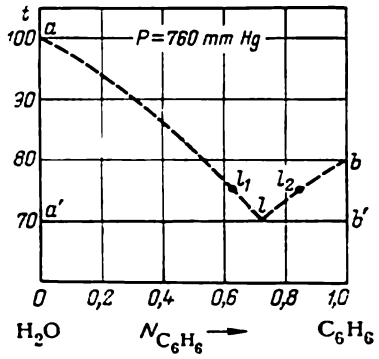


Fig. 121. Diagramme température — composition pour deux liquides non miscibles. Système eau — benzène.

c'est l'eau qui commencera à se vaporiser. La dilution de la phase de vapeur par les vapeurs d'eau aboutira au changement de sa composition (le long de la courbe *la*). A une pression de 1265 mm Hg, la phase liquide disparaîtra ; c'est pourquoi à $P < 1265$ mm Hg, les points du système coïncident avec ceux des phases. Si la pression était, par exemple, abaissée jusqu'à $P = 1600$ mm Hg seulement, il y aurait dans le mélange près de 77 % de vapeur contenant 52 % de C_6H_6 (point *l'*).

Si l'on prend des vapeurs contenant 90 % de C_6H_6 et si on les soumet à une compression isothermique, la condensation du benzène commence à $P = 1500$ mm Hg, c'est -à-dire que la phase de vapeur est enrichie en H_2O (déplacement le long de la courbe *bl*) ; lorsque le point *l* est atteint, les vapeurs restantes sont condensées, la composition du liquide restant invariable.

Avec la hausse de température, la figure *albb'a'* sera déplacée vers le haut, et le déplacement du point *l* caractérisant la composition du mélange azéotrope peut être trouvé d'après la première loi de M. Vrevski (page 316). Si en même temps on tient compte de l'influence de la température sur la chaleur de vaporisation des constituants, le calcul donne une bonne coïncidence avec l'expérien-

ce, car étant donné leur insolubilité réciproque la chaleur de vaporisation des liquides à partir des mélanges sera égale à la chaleur de vaporisation des liquides purs.

Pour construire le diagramme température—composition (fig. 121) portons les températures d'ébullition des liquides purs t_1° et t_2° à la pression totale donnée P (points a et b) et choisissons ensuite la température à laquelle $P_1^\circ + P_2^\circ = P$. La température d'ébullition du mélange sera inférieure à t_1° et t_2°, car la pression totale est supérieure à celle de la vapeur au-dessus de chacun des liquides purs. Ainsi, à $P = 760$ mm Hg $t \approx 70$, c'est-à-dire que la droite $a'b'$ est une ligne d'ébullition. La teneur des vapeurs en benzène, à $t = 70$, sera égale à $550 : 760 = 0{,}725$ (point l). La courbe al est construite de la manière suivante. On choisit une série de températures entre t_1° et t_2° et on calcule P_1° et $P_2^\circ = P - P_1^\circ$; ensuite, on calcule $N_2^g = P_2^\circ/P$. De cette même manière, on construit également la courbe bl des points de rosée du deuxième constituant. Ainsi, à $t = 75$ $P_{H_2O}^\circ = 289$ mm Hg et $P_{C_6H_6}^\circ = 760 - 289 = 471$ mm Hg, c'est-à-dire que $N_{C_6H_6}^g = 471 : 760 = 0{,}62$ (point l_1); de façon analogue $P_{C_6H_6}^\circ = 648$ et $P_{H_2O}^\circ = 760 - 648 = 112$ mm Hg, c'est-à-dire que $N_{C_6H_6}^g = 648 : 760 = 0{,}85$ (point l_2). Le diagramme obtenu est pour ainsi dire une image renversée de la figure 120.

Il convient d'attirer l'attention sur la similitude évidente du diagramme examiné avec le diagramme de fusibilité des systèmes binaires non isomorphes (voir fig. 82, page 279).

CHAPITRE XI

ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

§ 1. MODE DE REPRÉSENTATION DE LA COMPOSITION

1. Systèmes ternaires

Triangle de la composition

La composition est représentée à l'aide des points disposés sur le plan d'un triangle équilatéral ; ses sommets correspondent aux corps individuels, les points se trouvant sur les côtés correspondent aux systèmes binaires respectifs, et enfin les points à l'intérieur du

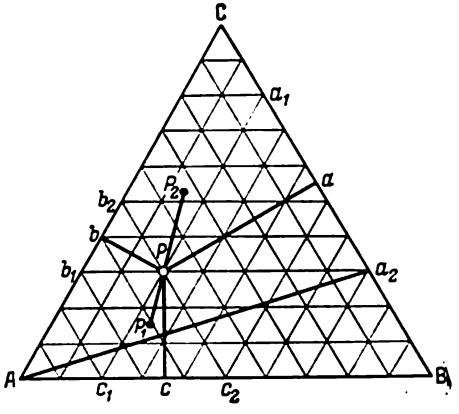


Fig. 122. Image de la composition des systèmes ternaires (triangle de la composition).

triangle correspondent aux mélanges ternaires (fig. 122). Comme la composition est généralement exprimée en fractions ou en pourcentages (en poids ou molaires), les côtés du triangle sont divisés en 100 (ou en 10) parties et des droites parallèles aux côtés respectifs sont tracées par les points de division.

Les relations entre les constituants sont définies soit en vertu du fait que la somme des perpendiculaires abaissées à partir d'un point quelconque sur les côtés d'un triangle équilatéral est égale à sa hauteur, qui est prise pour l'unité ou pour 100 (*méthode de Gibbs*), soit du fait que la somme des segments tracés à partir d'un point quelconque à l'intérieur d'un triangle équilatéral parallèlement à ses côtés est égale au côté du triangle, que l'on prend pour l'unité ou pour 100 (*méthode de Roozeboom*).

Ainsi, d'après la première méthode, la teneur en constituants A, B et C du système auquel correspond le point P sera respectivement exprimée par les segments Pa, Pb et Pc, d'après la seconde méthode, par les segments $Pa_1 = Pa_2 = Bc_2$, $Pb_1 = Pb_2 = Ac_1$ et $Pc_1 = Pc_2 = c_1c_2$. Par conséquent, le système P contient 50 % de A, 20 % de B et 30 % de C.

Ces deux méthodes aboutissent, sans aucun doute, à un même résultat, car les côtés et les hauteurs du triangle équilatéral sont proportionnels entre eux.

Il est évident que :

1) avec la diminution de la concentration du constituant donné, le point caractérisant la composition du mélange se déplace dans le sens opposé au sommet qui lui correspond (ainsi, le déplacement le long de Aa_2 dans le sens de a_2 signifie la diminution de la teneur en A) ;

2) la droite parallèle au côté opposé au sommet donné est une ligne de teneur permanente en constituant à laquelle correspond ce sommet (par exemple, un point quelconque sur la ligne b_2Pc_2 correspond à 50 % de A) ;

3) la droite qui passe par le sommet du triangle correspondant au constituant donné correspond à la relation constante entre les deux autres constituants * (par exemple, la relation entre B et C à un point quelconque sur la droite Aa_2 est égale à 7 : 3) ;

4) si le système en question est obtenu (décomposé) à partir de deux autres (en deux autres), de même qu'il en fut pour les mélanges unitaires et binaires, les points figuratifs de tous les systèmes se trouvent sur une même droite (*loi des droites de jonction*) et sont disposés de manière que la relation entre les quantités de deux systèmes constituants est définie par la loi du levier ; par exemple, si le système P peut être décomposé en systèmes P_1 et P_2 ou bien obtenu à partir de ces systèmes, le point P doit se trouver sur la droite P_1P_2, et en outre

$$\frac{\text{quantité de } P_1}{\text{quantité de } P_2} = \frac{PP_2}{PP_1}$$

5) si le système est constitué par trois autres systèmes, son point figuratif doit se trouver au centre de gravité (*loi du centre de gravité*, dont la loi du levier est un cas particulier).

Coordonnées rectangulaires

L'origine des coordonnées correspond au constituant A. Sur les axes de coordonnées sont portées les concentrations de B en A et de C en A (généralement en g ou en moles des corps B et C

* Ceci résulte du fait que les perpendiculaires abaissées à partir d'un point quelconque de la droite sur les côtés correspondants sont proportionnelles.

pour 100 (1000) grammes ou moles du corps A, ou bien encore en %). La ligne de relation constante entre B et C sera une droite passant par l'origine des coordonnées.

Ce moyen de représentation (*méthode de Schreinemakers*) est surtout commode pour l'illustration des systèmes représentant des solutions diluées. Il est largement employé pour l'étude des solutions aqueuses des sels à ion commun (A — H_2O; B, C — sels) et il est le seul possible quand la concentration des sels est rapportée à la quantité constante d'eau. D'un point de vue pratique il permet l'emploi d'un papier millimétrique ordinaire.

La loi des droites de jonction est aussi valable pour ce cas, tandis que la loi du levier est inapplicable, car les points qui correspondent aux B et C purs se trouvent (suivant l'horizontale et la verticale) à l'infini. C'est pourquoi les proportions citées ci-dessous et illustrant l'application de la loi du levier se rapportent uniquement aux dessins qui montrent le triangle de la composition.

2. Systèmes quaternaires

Pour l'expression de la composition des systèmes constitués par trois sels monoioniques (par exemple, des sels monoanioniques NaCl, KCl et $MgCl_2$) et par de l'eau, on emploie un tétraèdre régu-

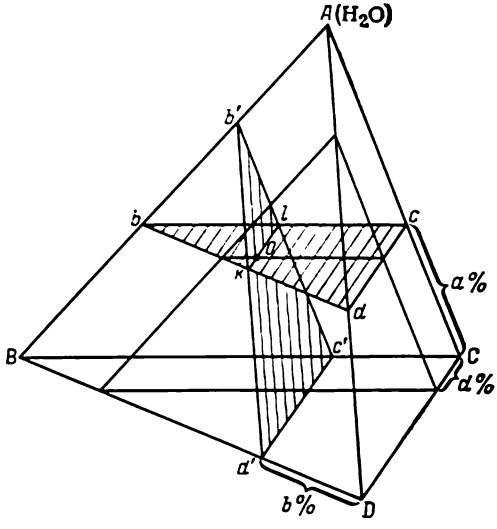


Fig. 123. Image de la composition des systèmes quaternaires (trois sels monoioniques et eau).

lier (fig. 123), dont l'arête a une longueur prise pour 100 % et dont les sommets correspondent aux corps purs (A — H_2O). Ses arêtes représentent les systèmes binaires respectifs et les faces des systèmes ternaires. Les plans parallèles aux faces correspondent à des systèmes

contenant un pourcentage constant d'un corps opposé à cette face. Ainsi, le plan *bcd* correspond à peu près à 40 % de A, le plan *b'c'd'* à 30 % de B. Les lignes d'intersection de deux plans semblables correspondent à des systèmes à teneur constante en deux corps. Ainsi, la ligne *kl* correspond à 40 % de A et à 30 % de B. Pour rechercher le point correspondant au système de composition donnée, il suffit de porter le long de l'arête *AB* dans le sens de *A* vers *B* la teneur en B (en %), ensuite, à partir du point obtenu, de porter

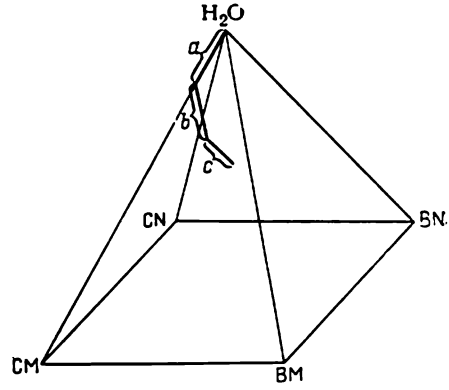


Fig. 124. Image de la composition des systèmes quaternaires (paires de sels réciproques).

en bas dans le plan *ABD* parallèlement à *AD* un segment égal à la teneur en C, et à partir de l'extrémité de ce dernier segment à l'intérieur du tétraèdre de porter dans le sens du point *C* et parallèlement à *BDC* un segment égal à la teneur en D (l'ordre de tracé des segments peut être quelconque).

Si ce sont des sels hétéroioniques (BM + CN $\rightleftharpoons$ BN + CM — *paires réciproques*) qui sont dissous dans l'eau, on construit, pour exprimer la composition, une pyramide tétraédrique dont la base est un carré et les faces des triangles équilatéraux (fig. 124). Les angles adjacents à la base correspondent aux sels purs (les paires réciproques sont situées sur la diagonale) et le sommet de la pyramide l'est à l'eau. Les arêtes représentent des systèmes binaires, les faces latérales — des solutions de sels correspondants dans l'eau, la base — des mélanges de sels, les points à l'intérieur de la pyramide — des systèmes quaternaires. En vertu de l'interaction [dans (V.48) $q = 1$], la composition de la masse saline dans ces systèmes peut être exprimée par trois sels. La quantité de sels est exprimée en équivalents en les rapportant à une quantité constante d'eau (par exemple à 1000 moles). Pour rechercher le point correspondant au système de composition donnée, on procède de la même façon que pour les sels monoioniques. Sur la figure 124, les segments *a*, *b* et *c* expriment respectivement le nombre d'équivalents-grammes de sels CM, BM et BN dans une quantité constante d'eau. Ils sont

tracés parallèlement aux arêtes respectives de la pyramide, le segment c étant dirigé vers l'intérieur de celle-ci.

Là encore, de même que pour les cas des systèmes binaires et ternaires, on pourra mettre en jeu la loi du levier et la loi des droites de jonction.

§ 2. ÉQUILIBRE LIQUIDE — PHASE SOLIDE DANS LES SYSTÈMES TERNAIRES

1. Corps qui ne forment pas de combinaisons

Le diagramme de fusibilité (*polytherme de solubilité*) est représenté sous forme d'un prisme triédrique droit, dont la base est le triangle de la composition; la température est portée suivant la hauteur (fig. 125). Les points a, b et c représentent les températures de fusion des corps purs — respectivement A, B et C *. Sur les arêtes latérales du prisme sont portées les courbes aE_1b, cE_2b et cE_3a de cristallisation des systèmes binaires. Comme l'addition d'un troisième constituant fait baisser la température de fusion du mélange de deux autres constituants, l'introduction dans le mélange eutectique A + B (point E_1) du corps C aboutit, par exemple, à la baisse de la température de cristallisation; la courbe E_1E d'équilibre « solution triple — A + B solides » dirigée vers le bas et vers l'intérieur du prisme sera alors obtenue. Les courbes E_2E et E_3E (que l'on appelle aussi *courbes limites*) sont formées de la même manière. Elles sont toutes réunies au point E (eutectique triple), où la solution est saturée de tous les constituants; ce mélange est le plus facilement fusible.

Les courbes de cristallisation des systèmes binaires divisent la surface de saturation (*surface du liquidus*) en champs de cristallisation de A, B et C (respectivement aE_1EE_3, bE_1EE_2 et cE_2EE_3) au-dessus desquels se trouve la phase liquide. Les points E_1, E_2 et E_3 étant situés à différente hauteur, les volumes correspondant aux systèmes hétérogènes sont séparés des volumes correspondant aux systèmes solides par une surface complexe (cette surface n'est pas montrée sur la figure). Au-dessous du point E le système sera solide quelle que soit la relation entre A, B et C.

Les champs de cristallisation sont projetés sur la base du prisme. Les flèches montrent le trajet suivi par le refroidissement. Pour fixer également le changement de température, on projette sur la base les lignes d'intersection des plans isothermiques avec les champs de

* Comme auparavant, on suppose que la pression à laquelle se trouve le système est supérieure à celle de la vapeur au-dessus de la phase liquide. C'est pourquoi l'équilibre entre les vapeurs et les cristaux ne peut s'établir, c'est-à-dire que la phase gazeuse fait défaut. Quant à la pression, elle est considérée comme fixée.

cristallisation qui ont été tracées à des hauteurs différentes. Pour plus de simplicité, les coupes isothermiques ne figurent que pour deux températures:

$$t_1\,[t_{fus})_A < t_1 > t_{E_2}] \quad \text{et} \quad t_2\,[(t_{fus})_A > t_2 < t_{E_2}]$$

Dans la section t_2 toute la région du triangle est constituée par 5 champs: le champ $s_2a_2l_2b_2$ d'équilibre des cristaux de C (point

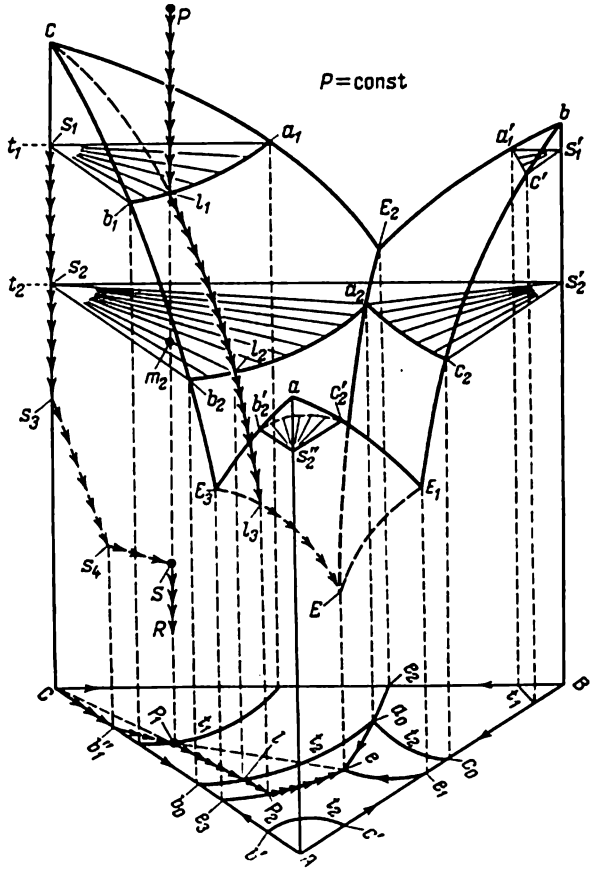


Fig. 125. Polytherme de solubilité du mélange de trois corps qui ne forment pas de composés (schéma).

s_2) avec les solutions saturées en C (courbe $b_2l_2a_2$ et sa projection b_0la_0); le champ $a_2s_2'c_2$ d'équilibre des cristaux de B (point s_2') avec les solutions saturées en B (courbe a_2c_2 et sa projection a_0c_0); le champ $b_2'c_2's_2''$ d'équilibre des cristaux de A (point s_2'') avec les solu-

tions saturées en A (courbe $b_2'c_2'$ et sa projection $b'c'$); le champ $s_2s_2'a_2$ d'équilibre du mélange des cristaux de C et B (ligne s_2s_2') avec les solutions saturées en B et C de composition a_2 (dans la projection a_0) et le champ des solutions saturées (entre les lignes $b_2'c_2'$ et $b_2a_2c_2$, et dans la projection, dans le contour $b'b_0a_0c_0c'$).

Examinons le processus de refroidissement d'une solution quelconque non saturée, par exemple P. Le système est trivariant ($f_{\text{cond}} = 3 - 1 + 1 = 3$), par suite de quoi le point figuratif se trouve dans le volume (on peut modifier la température et la concentration de deux corps *). La cristallisation de C commencera dans les conditions auxquelles correspond le point l_1 (P_1) **, et le système devient bivariant. Par suite de la précipitation de C, la concentration de A et B dans la phase liquide augmentera, tandis que la température de cristallisation s'abaissera; par conséquent, le point figuratif commencera à se déplacer vers le bas le long du plan cE_2EE_3 et ceci à partir de l_1. La trajectoire de son déplacement, conformément à la relation invariable entre A et B dans la phase liquide, se trouvera sur le prolongement de la droite cl_1 (CP_1), c'est-à-dire que la cristallisation de C aura lieu dans les conditions auxquelles correspond le trajet suivi par la cristallisation $l_1l_2l_3$ (P_1lP_2). Au cours de la cristallisation, le changement d'état de la phase solide sera caractérisé par les points situés sur la verticale $s_1s_2s_3$. La relation entre les phases est déterminée d'après la loi du levier. Ainsi, à t_2 (point du système m_2)

$$\frac{\text{quantité de C cristallisé}}{\text{quantité de solution } l_2 \text{ restante}} = \frac{m_2l_2}{m_2s_2} = \frac{P_1l}{CP_1}$$

Dans les conditions auxquelles correspond le point l_3 (P_2) ***, la solution deviendra également saturée en ce qui concerne A, c'est-à-dire que la précipitation de A commencera alors que la cristallisation de C continue. Au cours de la cristallisation simultanée de C et A, le changement de composition de la masse cristalline correspond à la ligne s_3s_4 (cb_1''), tandis que la composition de la phase liquide correspond à la ligne l_3E (P_2e). A ce stade de refroidissement, le système est monovariant: à chaque température correspond une composition unique de la phase liquide, et le point figuratif est donc sur la courbe. Lorsque le point E correspond à la composition de la phase liquide, la solution est saturée par tous les constituants et la masse liquide restante se solidifie sans changement de composition; le système devient invariant, c'est-à-dire qu'il est caractérisé par les valeurs uniques de la température et de la concentration des consti-

* La concentration de la troisième substance n'est pas une variable indépendante.

** Ici et dans la suite on indique entre parenthèses les notations respectives dans la projection sur la base du prisme (de la pyramide).

*** Il est évident que $Cs_3 = P_2l_3$.

tuants. Au dernier stade de solidification le point figuratif de la masse cristalline se déplacera du point s_4 situé sur l'arête du prisme au point S (P_1) se trouvant à l'intérieur de celui-ci *. Au point S le système sera complètement solidifié, c'est-à-dire monovariant. Son point figuratif (S) se trouvera de nouveau sur la verticale correspondant à la composition initiale. C'est pourquoi l'évacuation ultérieure de la chaleur ne peut aboutir au changement de la composition de phase; elle n'entraînera que la baisse de température (ligne SR).

Les températures de solidification des constituants successivement cristallisés, ainsi que les relations entre les quantités de phases sont définies par la composition du mélange de départ. Si sa composition était telle que la projection du point qui lui correspond se trouve sur l'isotherme t_1 au-delà du point d'intersection de cette isotherme avec la droite Ce, alors B se dégagerait immédiatement après la cristallisation de C. Si, par contre, la projection du point caractérisant le système initial se trouve sur la ligne raccordant le point A (ou B, ou C) au point e, le liquide restant se solidifie sans changement de composition après la cristallisation du constituant correspondant, etc.

Les diagrammes examinés sont construits d'après les données expérimentales. Pour les solutions idéales (par exemple, pour les mélanges d'hydrocarbures), ils peuvent être construits sur la base des valeurs des températures et de la chaleur de fusion des constituants à l'aide de l'équation (IX.3)

$$\left.\begin{aligned} \lg (N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{fus})_1}{4{,}576}\left[\frac{1}{(T_{fus})_1}-\frac{1}{T}\right] \\ \lg (N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{fus})_2}{4{,}576}\left[\frac{1}{(T_{fus})_2}-\frac{1}{T}\right] \\ \lg (N_3)_T &= \frac{(\Delta H_{fus})_3}{4{,}576}\left[\frac{1}{(T_{fus})_3}-\frac{1}{T}\right] \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XI.1)}$$

La grandeur T (surtout T_{eut}) peut être déterminée par la méthode des approximations successives: en se donnant une température inférieure à celle de fusion du corps à point de fusion le plus bas, et en la substituant dans ces équations, on détermine les fractions molaires des constituants. Après avoir obtenu les valeurs ΣN_i à températures différentes, on calculera par interpolation graphique la valeur de T telle que $\Sigma N_i = 1$. Cette grandeur sera justement la grandeur cherchée.

Dans des buts pratiques, il est plus commode d'examiner non pas la projection des polythermes, mais les sections isothermiques (voir page 357).

* Il est évident que $b_1^{\prime}s_4 = P_1S = eE$, c'est-à-dire que la droite est parallèle à la base du prisme (isotherme).

2. Corps formant des combinaisons

Si les corps forment des combinaisons (dans le cas de solutions aqueuses: hydrates, sels doubles, etc.), de nouveaux champs de cristallisation, dont le nombre sera égal au nombre des nouvelles phases solides, apparaîtront sur le diagramme et sur sa projection horizontale.

Ainsi, si deux des trois constituants forment une combinaison (par exemple, quand les sels B et C forment dans l'eau — dans le

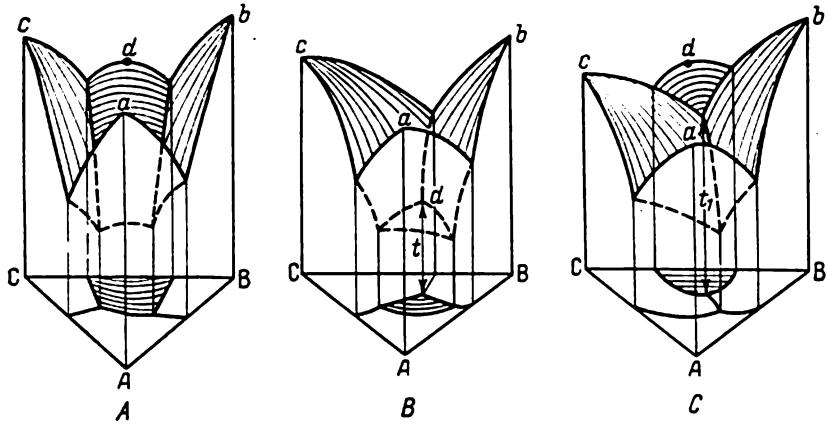


Fig. 126. Variantes de la polytherme de solubilité du mélange de trois constituants formant un sel double.

constituant A — un sel double D), le diagramme aura la forme représentée sur la figure 126, *A* (le sel double est stable dans un large intervalle de température : à partir de la température cryohydratique jusqu'aux températures de fusion en commun avec les sels anhydres), 126, *B* (le sel double est stable jusqu'à une certaine température t) ou 126, *C* (le sel double est stable à partir d'une certaine température t_1 jusqu'aux températures de fusion en commun avec les sels anhydres). C'est pourquoi pour le premier cas, lors de la vaporisation d'une solution de sel double, le point sur la verticale qui correspond à sa composition se trouve, dans toutes les conditions, dans le champ de cristallisation du sel double, dans le deuxième et le troisième cas ceci a lieu respectivement à des températures basses et hautes ; au-dessus de t dans le deuxième cas et au-dessous de t_1 dans el troisième cas la vaporisation isothermique aboutit à la cristallisation du constituant pur (voir ci-dessous).

3. Isothermes des solutions aqueuses de deux sels monoioniques

Les corps n'interagissent pas

Sur l'exemple du système H_2O — NaCl — KCl, la figure 127, *A* et *B* illustre les diagrammes isothermiques de solubilité des sels (avec ion commun) qui ne se combinent pas entre eux ni avec l'eau. Ce graphique coïncide avec le dessin qu'on obtient en traçant par le prisme de la figure 125 la section isothermique à condition que C et B soient des sels, que A soit de l'eau et, enfin, que l'isotherme se trouve au-dessous de la température de l'eutectique sel — sel, mais au-dessus de la température de congélation de l'eau. Si cette dernière condition n'est pas respectée et si $t < 0$, près du sommet A (H_2O) du triangle un champ de glace fera son apparition et l'on obtiendra l'isotherme coïncidant avec celle qui est illustrée par la figure 125 à t_2.

Les points *b* et *c* expriment la solubilité des sels dans l'eau. Les courbes de solubilité *be* et *ce* montrent les changements de concentration des solutions saturées en B et C respectivement, en présence d'un autre sel dont la quantité augmente. Le sens des courbes montre que l'addition d'un sel dans une solution saturée en un autre sel aboutit à la cristallisation partielle de ce dernier. Si les sels n'influaient pas réciproquement sur la solubilité, les lignes *ce* et *be* seraient parallèles aux côtés respectifs du triangle de concentration. Le cas où la solubilité augmente est relativement rare; ceci peut se produire, par exemple, lors de la formation de l'ion complexe. Le point *e* [a_2 (a_0) sur la figure 125] caractérise la composition de la solution saturée par les deux sels à une température donnée. Sur la proposition de N. Kournakov et S. Gemtchoujnov (1919) on l'a appelé *point eutonique* *. L'origine de ce terme s'explique par le fait qu'en ce point la pression de la vapeur au-dessus du système est minimale, car la concentration sommaire des solutés y est maximale.

Indépendamment de la composition de départ, le point final de la cristallisation sera le point *e*. Comme au point eutectique, au point *e* $f = 3 - 4 + 2 = 1$ et à $t = \text{const}$ $f_{\text{cond}} = 0$.

Tout point dans le contour *Aceb* correspond aux solutions non saturées; les champs *beB* et *cCe* sur la figure 127, *A* et les champs situés à droite de la courbe *eb* et au-dessus de la courbe *ce* et limités par les droites parallèles respectives *bB* et *eB'*, *cC* et *eC'* sur la figure 127, *B* correspondent au mélange du sel et de sa solution saturée; enfin, le domaine *CeB* (fig. 127, *A*) et par suite *C'eB'* (fig. 127, *B*)

* Du grec *eu* — bien, *tonikos* — qui se tend.

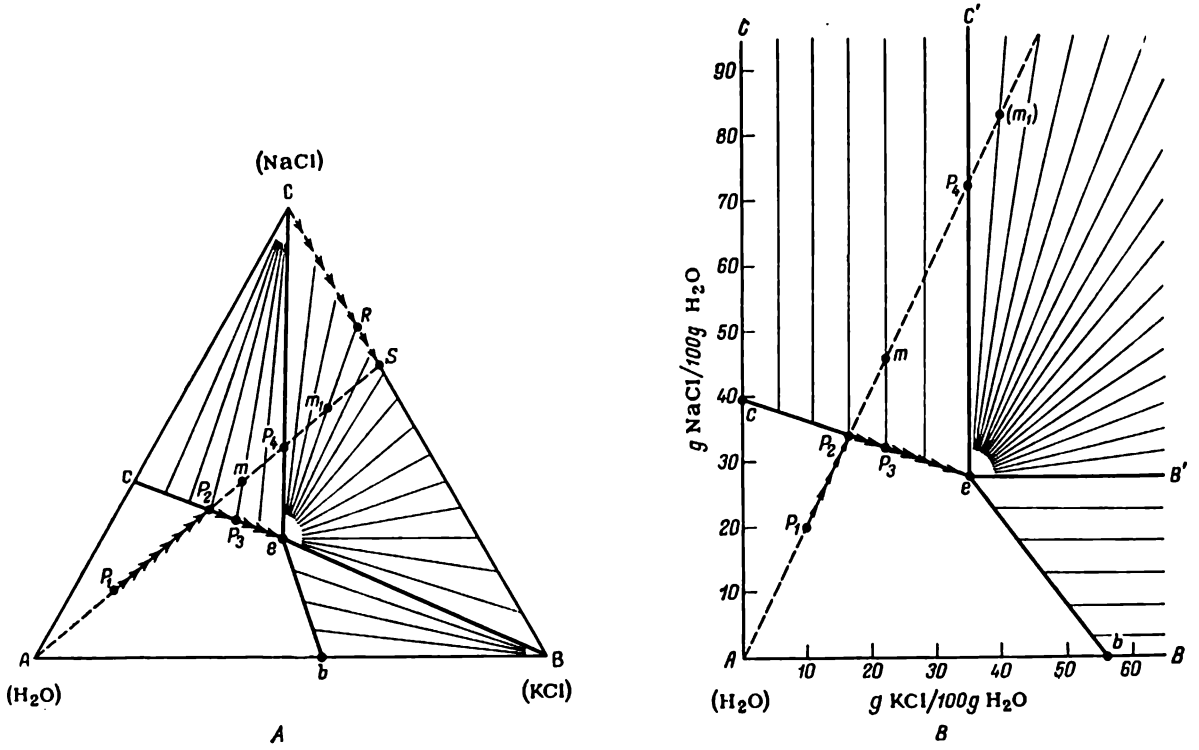


Fig. 127. Isotherme de solubilité dans l'eau de deux sels monoioniques qui n'interagissent pas dans les coordonnées du triangle (*A*) et dans les coordonnées rectangulaires (*B*).
Système H_2O — NaCl — KCl, t = 100. (Voir l'exemple 1.)

correspond au mélange des solutions saturées par les deux sels avec leur divers excédent en phase solide.

Sur ces dessins et sur ceux qui suivent les lignes minces représentent des lignes de jonction. Elles sont tracées dans tous les domaines hétérogènes et donnent la possibilité de juger du changement de composition des phases et de la relation entre leur quantité à un point quelconque du système, et par conséquent à chaque moment de la vaporisation isothermique. Leur sens dans les domaines d'équilibre entre les phases solide et liquide est conditionné, sur la figure 127, *B*, par le fait que les points correspondant aux sels purs sont situés sur les axes de coordonnées à l'infini ; de cette façon, les points du mélange du sel solide et de la solution saturée se trouvent sur une même droite conformément à la règle des lignes de jonction.

Examinons la vaporisation isothermique d'une solution non saturée (par exemple du mélange P_1).

Vu que la cristallisation n'a pas lieu jusqu'à la saturation de la solution, la relation entre les sels ne change pas. C'est pourquoi le premier stade du processus sera représenté par la droite qui est le prolongement de la ligne AP_1. Lorsque la solution aura une composition P_2, elle deviendra saturée et C commencera à s'y déposer. A ce moment, la relation entre les quantités de l'eau vaporisée et de la solution restante sera égale à P_1P_2/AP_1.

Lors de l'évaporation ultérieure, la composition du système sera caractérisée par les points se trouvant sur le prolongement du rayon de vaporisation AP_2. Ils correspondent déjà aux systèmes hétérogènes, aux mélanges de C solide et de sa solution saturée. Comme la cristallisation de C aboutit à l'enrichissement de la solution par le sel B, le point de phase de la solution se déplacera de P_2 en *e*, tandis que les points du système se déplaceront de P_2 en P_4. La composition du système est représentée par le point d'intersection de la droite de vaporisation avec la ligne de jonction respective, sur l'extrémité mobile de laquelle se situe le point de phase de la solution saturée. Ainsi, au moment où ce point atteint P_3 la composition du système sera représentée par le point *m*, et la relation entre les quantités de la solution et du sel déposé sera égale à Cm/mP_3, tandis que la relation entre les quantités de l'eau évaporée et du mélange restant sera égale à mP_1/P_1A.

Une fois que le point du système aura atteint P_4 et que le point de phase aura atteint le point eutonique *e*, la solution sera aussi saturée en sel B. Ensuite on assiste à la précipitation simultanée des deux sels, ces derniers seront cristallisés dans la même proportion que dans la solution restante. (A ce moment, la quantité de la solution par rapport à la quantité de C déposé sera égale à CP_4/P_4e.) La quantité de la solution *e* diminuera, sa composition demeurant identique. La composition de la masse solide sera représentée par les points situés sur la droite *CB*. Si l'on met fin à la déshydratation au moment où

la composition du mélange salin est caractérisée par le point R, c'est-à-dire au moment où la relation entre la quantité de sels déposés devient égale à RB/CR, le point du système se trouvera en m_1, tandis que la part de la phase solide se traduira par la fraction m_1e/Re. La relation entre la quantité de trois phases au point m_1 peut être évaluée à l'aide de la règle du centre de gravité.

Au point S le mélange sera totalement déshydraté, ce qui se traduit par deux indices concordants:

1) le constituant A (H_2O) fait défaut sur le côté BC et

2) le bras de la phase liquide sur la ligne de jonction tend vers zéro lorsque le point S est atteint.

Il est aussi facile d'observer la vaporisation de la solution riche en B.

Si le point de départ se trouvait sur la ligne reliant les points A et e, la cristallisation simultanée des deux sels aurait lieu lors de la vaporisation de la solution non saturée; en outre la proportion des sels qui se déposent serait toujours constante et égale à leur proportion dans la solution initiale.

Exemple 1. La solubilité de NaCl et de KCl dans l'eau à $t = 100$ est respectivement égale à 39,4 et 56,2 g, tandis que la solubilité commune est égale à 27,39 g de NaCl + 35,16 g de KCl (par 100 g d'eau). Construire le diagramme de phase (considérant les lignes de solubilité comme des droites) et trouver pour la solution, contenant 10 kg de KCl, 20 kg de NaCl et 100 kg de H_2O, soumise à la vaporisation à $t = 100$:

1) la quantité d'eau vaporisée et la composition de la solution finale a) avant l'apparition de la phase solide et b) avant le début de la cristallisation des deux sels;

2) la quantité de sels déposés et la composition de la solution restant après l'évacuation de 95 % de l'eau contenue dans la solution initiale;

3) la quantité de KCl qu'il faut ajouter à la saumure initiale pour que la vaporisation de l'eau puisse aboutir à une cristallisation simultanée des deux sels.

Solution. En vertu des données mentionnées, construire le diagramme de solubilité (voir fig. 127).

La solution initiale contient

$$\frac{10}{10+20+100}\cdot 100 = 7{,}7\% \text{ de KCl, } 15{,}4\% \text{ de NaCl et } 76{,}9\% \text{ de } H_2O$$

c'est-à-dire que son état sera représenté par le point P_1.

1. a) Pour trouver la quantité d'eau vaporisée (avant le début de la cristallisation), on relie le point P_1 avec A et l'on prolonge cette ligne jusqu'à ce qu'elle coupe la ligne ce. D'après la figure 127 on trouve que la solution au point P_2 aura la composition suivante: 34 % de NaCl, 17 % de KCl et 49 % de H_2O. Puisqu'au cours de la vaporisation les sels ne s'étaient pas déposés, alors

$$\frac{[\text{NaCl}],\ \%\text{ en } P_2}{[H_2O],\ \%\text{ en } P_2} = \frac{34}{49} = \frac{20}{x}$$

ou

$$\frac{[\text{KCl}],\ \%\text{ en } P_2}{[H_2O],\ \%\text{ en } P_2} = \frac{17}{49} = \frac{10}{x}$$

et on aura dans la solution $x = 28{,}8$ kg de H_2O, c'est-à-dire que la solution saturée contiendra 10 kg de KCl, 20 kg de NaCl et 28,8 kg de H_2O, et qu'il s'évaporera (avant le début de la cristallisation) $100 - 28{,}8 = 71{,}2$ kg de H_2O.

b) D'après la figure 127, on trouve que la solution au point eutonique sera constituée par 27 % de NaCl, 35 % de KCl et 38 % de H_2O. Comme au cours de la vaporisation jusqu'à une composition correspondant au point eutonique le chlorure de potassium ne s'est pas déposé, alors

$$\frac{[\mathrm{KCl}],\ \%\ \text{en}\ e}{[\mathrm{H_2O}],\ \%\ \text{en}\ e} = \frac{35}{38} = \frac{10}{x}$$

et la quantité d'eau au point eutonique $x = 10{,}8$, c'est-à-dire qu'au cours de la cristallisation de NaCl, il s'évaporera $28{,}8 - 10{,}8 = 18{,}0$ kg de H_2O.

La quantité de NaCl non déposé sera définie selon le rapport

$$\frac{[\mathrm{KCl}],\ \%\ \text{en}\ e}{[\mathrm{NaCl}],\ \%\ \text{en}\ e} = \frac{35}{27} = \frac{10}{x}$$

c'est-à-dire que $x = 7{,}7$ kg de NaCl ; $20 - 7{,}7 = 12{,}3$ kg de NaCl se déposeront, c'est-à-dire 61,5 % par rapport à la quantité initiale de NaCl.

De cette manière, la solution sera constituée vers le début de la cristallisation de KCl (point e) par 10,8 kg de H_2O, 10 kg de KCl et 7,7 kg de NaCl.

2. Il devra rester $100 - 95 = 5$ kg d'eau.

Contrairement aux cas examinés précédemment, le pourcentage de tous les constituants change dans le cas envisagé ici, mais, la composition de la solution eutonique restant invariable, on a

$$\frac{[\mathrm{NaCl}],\ \%\ \text{en}\ e}{[\mathrm{H_2O}],\ \%\ \text{en}\ e} = \frac{27}{38} = \frac{x}{5}$$

c'est-à-dire qu'il reste dans la phase liquide $x = 3{,}5$ kg de NaCl et que lors de la vaporisation de la solution eutonique il sera déposé $7{,}7 - 3{,}5 = 4{,}2$ kg de NaCl. De la même manière

$$\frac{[\mathrm{KCl}],\ \%\ \text{en}\ e}{[\mathrm{H_2O}],\ \%\ \text{en}\ e} = \frac{35}{38} = \frac{x}{5}$$

c'est-à-dire qu'il restera dans la solution $x = 4{,}6$ kg de KCl et qu'il se déposera lors de la vaporisation de la solution eutonique $10 - 4{,}6 = 5{,}4$ kg de KCl.

Par conséquent, à la fin de la vaporisation, la phase solide (point R) sera constituée par $12{,}3 + 4{,}2 = 16{,}5$ kg de NaCl et 5,4 kg de KCl, c'est-à-dire par 75 % de NaCl et 25 % de KCl, la phase liquide (point e), par 5 kg de H_2O, 3,5 kg de NaCl et 4,6 kg de KCl (vérification : 38 % de H_2O, 27 % de NaCl, 35 % de KCl), et la relation entre elles sera égale, conformément à la loi du levier, à

$$\frac{c}{l} = \frac{16{,}5 + 5{,}4}{5 + 3{,}5 + 4{,}6} = \frac{1{,}67}{1} = \frac{em_1}{m_1R}$$

c'est-à-dire que la composition du mélange sera représentée par le point m_1.

3. Pour que l'on puisse résoudre le problème posé, il faudra que la composition de la solution soit représentée par le point situé sur la droite reliant le sommet A (H_2O) avec le point eutonique. Etant donné que l'on ajoute à la solution initiale uniquement du KCl, le point recherché doit en même temps appartenir à la droite reliant le point P_1 au sommet B. Par conséquent, la position du point recherché sera déterminée par l'intersection des droites Ae et P_1B. Ses coordonnées sont : 13,5 % de NaCl, 19 % de KCl et 67,5 % de H_2O.

Puisque

$$\frac{[\mathrm{NaCl}],\ \%}{[\mathrm{KCl}],\ \%} = \frac{13{,}5}{19} = \frac{20}{x}$$

la quantité de KCl dans la solution finale (x) sera égale à 28 kg, c'est-à-dire qu'il faut ajouter à la solution initiale $28 - 10 = 18$ kg de KCl.

Un des sels forme un cristallohydrate

1. Si le cristallohydrate (désignons-le par H) est stable, l'isotherme de solubilité prendra la forme représentée sur la figure 128.

Ce diagramme peut être considéré comme un diagramme du type le plus simple (fig. 127, *A*), où le triangle ACB est remplacé par le triangle AHB et complété par le champ HCB d'équilibre des sels anhydres solides et du cristallohydrate. Dans les coordonnées rectangulaires le diagramme (fig. 128, *B*) se distingue de la figure 127, *B* en ceci que le point *H* se trouve non pas à l'infini, mais au point correspondant à la concentration de C dans le cristallohydrate. C'est pourquoi le domaine de cristallisation du cristallohydrate est limité au-dessus par la ligne *He* formant non pas un angle droit, mais un angle obtus (*HeB'*), tandis que les domaines de cristallisation de B et C sont divisés par le champ de cristallisation commune de B et H (*H'HeB'*).

La vaporisation de la solution P_1 jusqu'au point *S* aura lieu de manière analogue à celle de la solution des sels qui n'entrent pas en interaction avec l'eau (voir fig. 127), à la seule différence que ce n'est pas C qui sera déposé, mais H, tout d'abord sous forme pure (dans l'intervalle P_2P_4), et ensuite mélangé avec le sel B (dans l'intervalle P_4S). Lors de la vaporisation ultérieure de la solution la déshydratation de H commence et, par exemple, au moment où on arrive en m_2 (fig. 128, *A*), la masse solide sera constituée par B et C (dans une proportion cR_1/R_1B), et H, la part de ce dernier dans la masse globale étant m_2R_1/HR_1. Au moment de la déshydratation totale, la composition sera représentée par le point S_1 et le résidu sec sera constitué par B et C dans la même proportion que dans la solution initiale (CS_1/S_1B).

2. Si, lorsqu'une certaine concentration est atteinte, les solutions détruisent le cristallohydrate en le déshydratant, le diagramme prendra la forme représentée sur la figure 129. Ici *d* est le *point de transition* correspondant à l'équilibre de la solution de C et H, et le domaine *HCd* correspond au mélange des cristaux de H et C avec la solution *d* saturée en ceux-ci.

Lors de la vaporisation de la solution pour laquelle la droite de vaporisation se trouve située dans le secteur *Ad* — *Ab*, le processus coïncidera avec celui qui est examiné à la figure 127. Si, par contre, la composition de la solution initiale se traduit par le point appartenant au secteur *Ac* — *Ad* (par exemple P_1), la cristallisation de H commence dès que la solution deviendra saturée (en P_2). La cristallisation se terminera en P_3 quand la relation entre la quantité d'hydrate déposé et la solution restante sera égale à P_3d/HP_3. Ensuite commencera la cristallisation de C, ainsi que la déshydratation de H déposé auparavant. Au moment où la droite de vaporisation passe

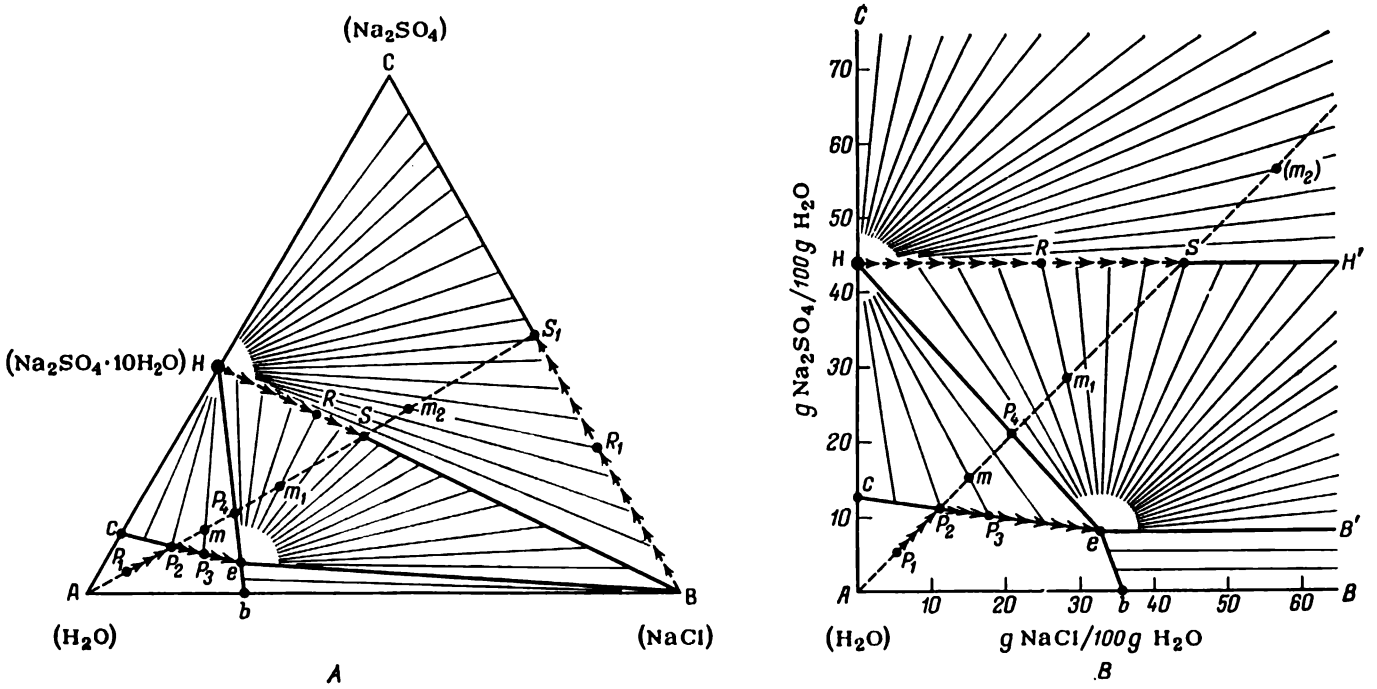


Fig. 128. Isotherme de solubilité dans l'eau de deux sels monoioniques dont l'un forme un cristallohydrate stable.
Système H_2O — Na_2SO_4 — NaCl, t = 15. (Voir l'exemple 2.)

par le point du système m, la composition de la masse saline sera représentée par le point R (où il y aura approximativement une même quantité de H et C). Après la déshydratation totale de l'hydrate (en P_4) le système invariant sera transformé en système monovariant. Ceci signifie que tant que les trois phases (solution, sel C et

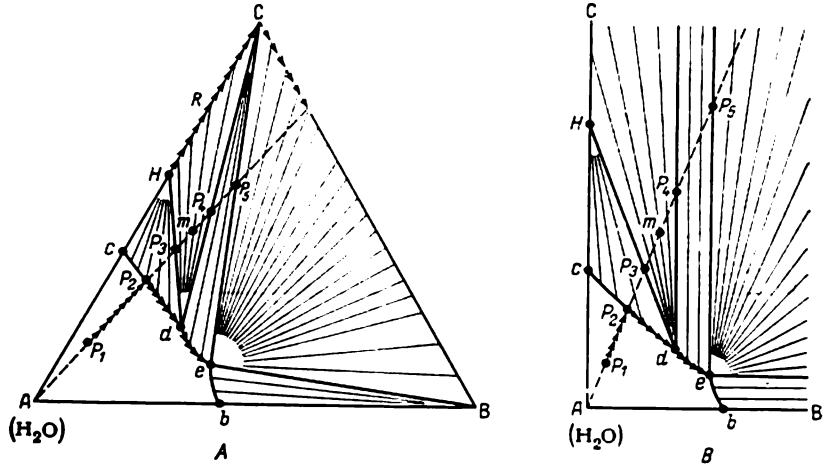


Fig. 129. Isotherme de solubilité dans l'eau de deux sels monoioniques dont l'un forme un cristallohydrate instable (schéma).

cristallohydrate) seront en équilibre, la composition de la solution ne changera pas. Mais une fois que tout le H sera transformé en C, ce dernier commencera à se déposer de la solution. Si C est déposé sans interruption (sur P_4 — P_5), le changement de composition de la solution sera décrit par la courbe *de*.

Le déroulement ultérieur du processus sera le même que celui qui a été examiné auparavant (voir par exemple page 359); C et B seront déposés simultanément à partir de la solution restante dont la composition correspond au point *e*.

Exemple 2. La solubilité de NaCl et de Na_2SO_4 dans H_2O à $t = 15$ se traduit par les données représentées sur la figure 128.

Lors de la vaporisation isothermique d'une solution contenant 5 kg de NaCl, 5 kg de Na_2SO_4 et 90 kg de H_2O, déterminer le rendement en Na_2SO_4 avant le début du dégagement de NaCl et composer le bilan des matériaux du système.

Solution. La solution initiale (point P_1) contient 5 % de NaCl, 5 % de Na_2SO_4 et 90 % de H_2O. Il y aura dans la solution finale (point eutonique *e*) 6 % de Na_2SO_4, 23 % de NaCl et 71 % de H_2O.

En désignant par x la quantité de Na_2SO_4 restant dans la solution, ou obtiendra $23 : 6 = 5 : x$, d'où $x = 1{,}3$ kg, c'est-à-dire que sur le sectenr P_2 — e il se dépose $5 - 1{,}3 = 3{,}7$ kg de Na_2SO_4 ou 74 % par rappot à la quanrtité initiale.

En désignant par y la quantité d'eau restant dans la solution, on aura $23 : 71 = 5 : y$, d'où $y = 15{,}5$ kg, c'est-à-dire que sur le secteur $P_1 - P_2 - e$, il sera évacué $90 - 15{,}5 = 74{,}5$ kg de H_2O ; une partie de l'eau sera vaporisée, tandis qu'une autre sera éliminée dans la composition du sel de Glauber. En désignant cette partie par z, on aura $M_{Na_2SO_4}/10M_{H_2O} = 142 : 180 = 3{,}7 : z$, d'où $z = 4{,}7$ kg, c'est-à-dire que $74{,}5 - 4{,}7 = 69{,}8$ kg de H_2O seront vaporisés.

De cette manière, il y aura dans la phase solide $3{,}7 + 4{,}7 = 8{,}4$ kg de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; dans la phase liquide 15,5 kg de H_2O, 5 kg de NaCl et 1,3 kg de Na_2SO_4.

Il est évident que $8{,}4 : (15{,}5 + 5 + 1{,}3) = eP_4/HP_4$.

Sels doubles

Si B et C forment un sel double D, le diagramme peut se présenter sous différents aspects selon qu'il se forme un ou plusieurs sels

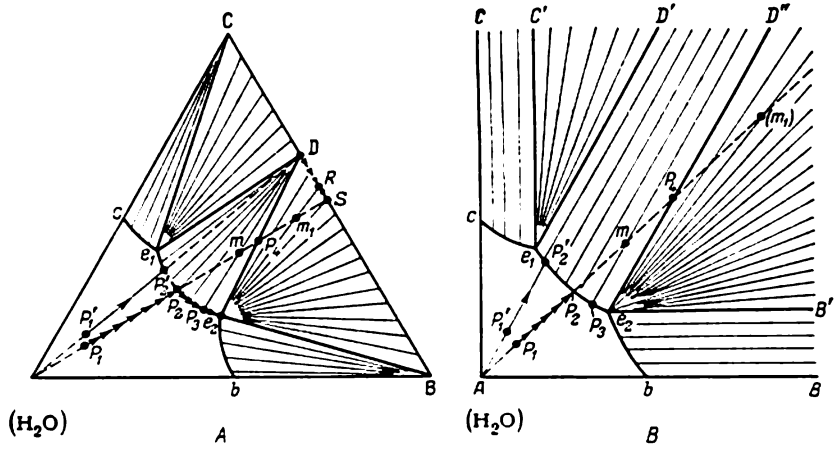


Fig. 130. Isotherme de solubilité dans l'eau de deux sels monoioniques formant un sel double stable (schéma).

doubles, selon que ces sels sont anhydres ou hydratés, qu'ils sont dissous avec ou sans décomposition.

Bornons-nous à l'examen de quelques formes simples de diagrammes pour le cas de la formation de sels doubles anhydres.

1. Le diagramme du système où à la température donnée il existe un seul sel double anhydre formé par deux sels anhydres se distingue du diagramme du type le plus simple (voir fig. 127, page 358) par la présence d'un champ supplémentaire de cristallisation de D.

Si D est soluble d'une manière congruente (fig. 130), c'est-à-dire s'il est dissous dans de l'eau sans décomposition, la ligne reliant le point au sommet A (H_2O) coupe la courbe e_1e_2 de cristallisation de

D. Lors de la vaporisation de la solution préparée à partir de D ou bien de certaines quantités de ses parties constitutives, c'est D qui sera cristallisé (au point P_2').

Si par contre D est soluble d'une manière non congruente (fig. 131), c'est-à-dire s'il se décompose au cours de la dissolution avec dégagement d'un sel simple, la ligne reliant les points *D* et *A* coupe seulement le prolongement de la ligne *de* de cristallisation de

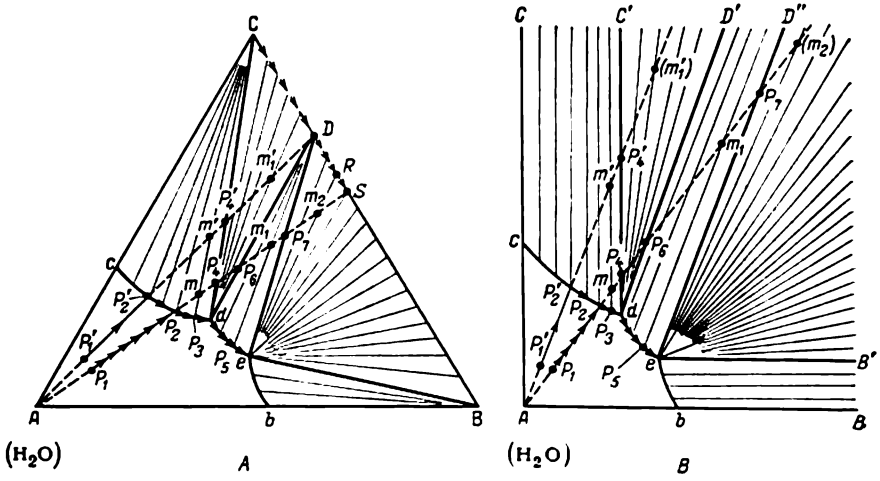


Fig. 131. Isotherme de solubilité dans l'eau de deux sels monoioniques formant un sel double instable (schéma).

D, c'est-à-dire la courbe de cristallisation d'un des sels simples. Dans ce cas, lors de la vaporisation de la solution correspondant à la composition *D*, c'est non pas D qui sera déposé, mais un sel simple (au point P_2).

En se référant aux figures 130 et 131, on peut voir qu'il est possible de juger du caractère de la solubilité de D d'après les critères suivants : si le point de contact du champ de cristallisation de D avec le champ de cristallisation du sel simple se trouve dans le triangle des compositions correspondant à D, il sera stable, le point sera eutonique et la solubilité sera congruente (point e_1 dans le triangle *ACD* sur la figure 130, *A*). Si par contre le point mentionné n'appartient pas à ce triangle, D sera instable, le point *d* sera le point de transition, et la solubilité sera non congruente (point *d* en dehors du triangle *ACD* sur la figure 131, *A*). Cette règle peut être dite *règle du triangle*.

Dans le premier cas, le diagramme peut être représenté comme s'il était constitué par deux diagrammes de la forme la plus simple—

ACD et *ADB* (voir fig. 130), de même que la figure 88 (page 288) est pour ainsi dire une combinaison des diagrammes représentés sur la figure 82 (page 279). C'est pourquoi la vaporisation de la solution coïncide avec le processus examiné aux pages 357, 359, avec cette seule différence que c'est D qui sera précipité au lieu du sel simple (dans ce cas C) lors de la vaporisation de la solution de départ P'_1 ou P_1. Si l'on dissout D dans de l'eau — à quoi correspond le déplacement le long de la ligne DP'_2 — et si l'on dilue la solution saturée formée (point P'_2) (le point figuratif se déplacera alors dans le même sens, c'est-à-dire vers le sommet *A*), et si on la soumet à une vaporisation isothermique, la cristallisation de D commencera de nouveau pour une composition correspondant au point P'_2 et la solution deviendra totalement sèche sans changement de composition (bien qu'à ce point le système ne soit pas invariant). On obtiendra le même résultat si la solution qui correspond à la composition de D contient des sels simples. Ainsi, dans le cas examiné, les compositions des phases solide (point *D*) et liquide sont conformes l'une à l'autre.

Dans le second cas (fig. 131), la vaporisation de la solution initiale P_1 aboutit après la cristallisation partielle de C (le long de la courbe P_2d) au dépôt du sel double au point de transition *d*. Mais puisque sa composition ne correspond pas à celle de la phase liquide (D est plus riche en C que la solution *d*), non seulement la solution prendra part à sa formation, mais aussi C déposé auparavant (voir également page 289 et fig. 89). Ce dernier sera dissous de manière qu'à chaque moment la composition sommaire de la phase liquide, c'est-à-dire de la solution *d* et de C partiellement dissous, coïncide avec la composition de D. L'identité des compositions répond à la loi des phases, car le système sera invariant. Dès que la quantité de C déposé auparavant sera épuisée (ceci aura lieu au point P_6), le système deviendra monovariant et la cristallisation ultérieure de D aboutira à un changement de composition de la solution (*d*), ce qui entraînera le déplacement du point figuratif au point eutonique *e* qui est congruent. Il faut tenir compte du fait que si avant la formation de la solution de composition *d* il se déposait une assez grande quantité de sel C (la droite de vaporisation est située à gauche de *AD* et le bras de la phase solide est supérieur à P'_4d), la solution *d* séchera avant que sa composition ne commence à changer, c'est-à-dire avant que tout le C déposé auparavant ne soit dépensé pour compléter la composition de la phase liquide. Ainsi donc, ce cas est analogue à celui qui a été examiné à la page 290 (voir fig. 89).

Dans tous les cas, la pente des lignes limitant le champ de cristallisation de D anhydre dans les coordonnées rectangulaires ($D'e_1$ et $D''e_2$ sur la figure 130, *B* et $D'd$ et $D''e$ à la figure 131, *B*), ainsi que des lignes de connexion respectives est déterminée par la proportion pondérale des sels formant D. Il est plus facile de calculer cette

proportion d'après la position du point D en se référant au diagramme triangulaire.

La figure 132 donne l'exemple d'un système où un des sels doubles (D_1) est soluble d'une manière congruente, tandis que l'autre sel

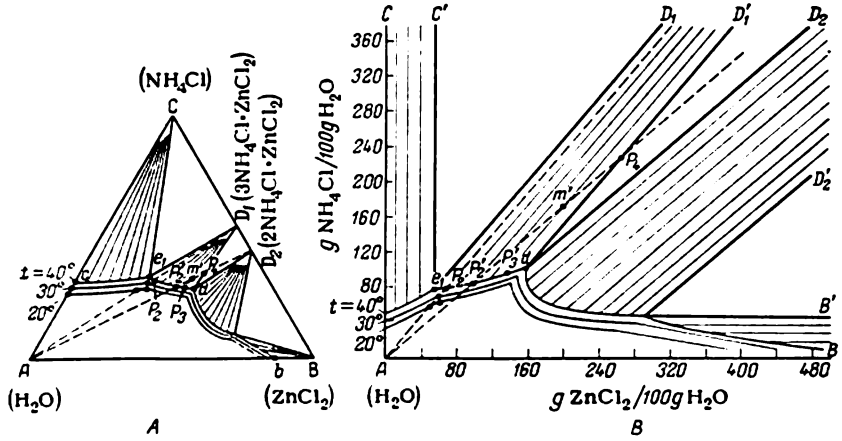


Fig. 132. Isotherme de solubilité dans l'eau de deux sels monoioniques formant deux sels doubles. Solubilités non congruente ($t = 20$) et mixte ($t = 30$; 40). Système H_2O — NH_4Cl — $ZnCl_2$.

(D_2) est non congruent ($t = 40$); à $t = 20$ les deux sels deviennent solubles d'une manière non congruente.

2. Le diagramme du système où un sel anhydre double existe à la température donnée et où un des sels simples forme un cristallohydrate est représenté sur la figure 133 (cas de la solubilité congruente). Nous recommandons au lecteur de procéder à l'analyse des processus évoluant dans le système considéré à l'aide du diagramme. Il convient de prêter une attention particulière au fait qu'en divisant mentalement ce diagramme en triangles ADB et ACD, on peut le considérer comme une combinaison des diagrammes illustrés par les figures 127 (page 358) et 128 (page 363).

Il est donc également facile de présenter le diagramme de solubilité non congruente correspondant au cas donné.

Quand des sels doubles hydratés se forment, c'est-à-dire quand le point D se trouve à l'intérieur du triangle, le champ de leur cristallisation aura également la forme d'un triangle dans les coordonnées rectangulaires; puisque la composition du sel double est représentée dans ce cas par un point qui n'est pas situé dans l'infini, les lignes de connexion seront aussi représentées par un faisceau de droites convergentes.

Influence de la température sur le caractère de la solubilité du sel double

Le caractère du diagramme de solubilité dépend de la température car le sel double est plus ou moins soluble que les sels simples qui le constituent selon les différentes températures. Supposons que

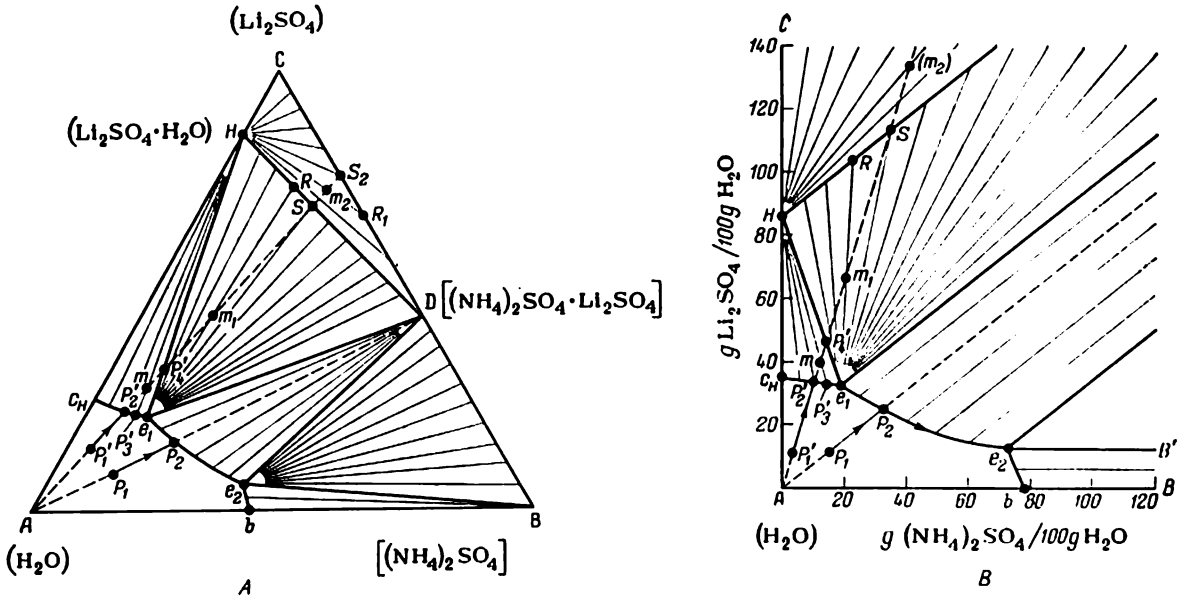
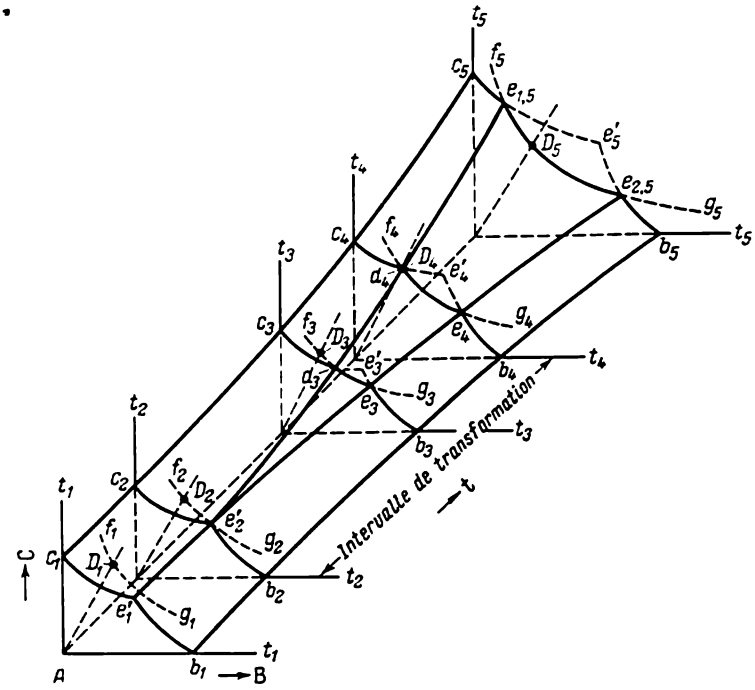


Fig. 133. Isotherme de solubilité dans l'eau de deux sels monoioniques formant un sel double et un cristallohydrate. Système H_2O — Li_2SO_4 — $(NH_4)_2SO_4$, $t = 30$.

les courbes *be'* et *ce'* (fig. 134 et 135) expriment la solubilité des sels simples, et la courbe *fDg* exprime la solubilité du sel double D (la température est désignée par les indices inférieurs). La pente de la



Fg. 134. Schéma de l'influence de la température sur le caractère de la solubilité du sel double. (Voir fig. 135).

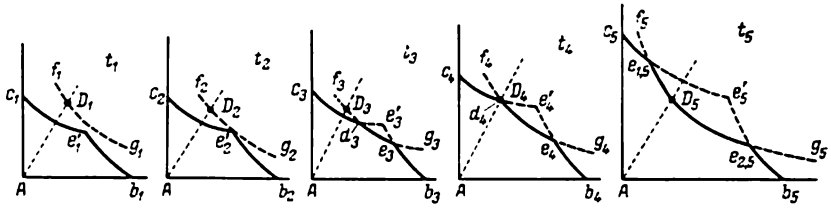


Fig. 135. Caractère de la solubilité du sel double à différentes températures. Projection des isothermes de la polytherme représentée sur la figure 134, sur le plan de la composition.

droite AD_i exprime la proportion (pondérale ou molaire) dans laquelle les sels simples entrent en D.

A t_1 la courbe de solubilité $f_1D_1g_1$ du sel double se trouve dans le domaine des solutions sursaturées de sels purs. Cela veut dire que la

solution de D sera instable par rapport aux sels simples; lors du contact de D avec ces derniers ils seront cristallisés et une solution stable de composition e'_1 se formera. C'est pourquoi, si l'on réalise le processus de vaporisation de la solution non saturée, on observera uniquement le dépôt de sels simples.

Avec le changement de température les trois courbes commenceront à se déplacer. Soit t_2 la température à laquelle la courbe de la solubilité de D vient en contact avec les courbes de solubilité des sels simples. A cette température correspond le point de transformation e'_2, où la solubilité de D dans le mélange des sels simples sera identique, c'est-à-dire que la solution sera saturée simultanément en trois sels et c'est pourquoi le processus de formation de D à partir des sels simples sera réversible. Etant donné qu'à t_2 la solution saturée relativement à D, sera sursaturée en C (le point D_2 se trouve au-dessus de la courbe $c_2e'_2$, et par suite les points D_2 et e'_2 ne coïncident pas), l'excédent de C sera déposé et la solution sera enrichie en B (déplacement de D_2 en e'_2) lors du contact de D avec l'eau. Au moment où la composition de la solution sera e'_2 C cessera de se déposer et la solution s'avérera saturée en ce qui concerne tous les sels.

A t_3 le sel double se dissout plus mal que le mélange des sels simples dans l'intervalle des concentrations $D_3 - d_3$ (car le point D_3 est plus proche du sommet de l'angle aqueux que le point e'_3). C'est pourquoi dans l'intervalle des compositions donné il est stable mais se dissout d'une manière non congruente (comparer avec la figure 131, page 366 et l'isotherme $t = 20$ pour le sel D_1 sur la figure 132, page 368).

A t_4 le sel double commencera à se dissoudre d'une manière congruente (comparer avec l'isotherme $t = 30$ à la figure 132 pour le sel D_1), tandis que D sera dégagé de la solution e'_4 mise en contact avec lui.

A t_5 le sel double D peut exister sous forme solide en contact avec les solutions qui contiennent une plus grande quantité de B et C qu'il n'en contient lui-même (comparer avec l'isotherme $t = 40$ à la figure 132 pour le sel D_1).

L'intervalle de température de la solubilité congruente de D (dans ce cas $t_2 - t_4$) est dit *intervalle de transformation*. D est dissous sans décomposition uniquement en dehors de cet intervalle. Par conséquent, c'est un intervalle entre la température à laquelle D peut se former et la température au-dessus de laquelle sa dissolution prend fin. Plus la différence dans la solubilité des sels simples est grande, plus cet intervalle est considérable, et il disparaît si les deux sels ont une solubilité identique au point de transformation.

Si l'on porte sur le diagramme une série d'isothermes embrassant un intervalle de température déterminé, on pourra effectuer les calculs des processus de refroidissement, de dissolution, de vaporisation et de cristallisation des solutions, c'est-à-dire résoudre les

problèmes qui se posent lors de l'obtention, de l'épuration et de la transformation des sels. Il n'est guère commode de se servir des diagrammes spatiaux [voir par exemple fig. 125 (page 353) et fig. 134]; pour cette raison, les coupes isothermiques sont projetées sur le plan de la composition; on utilise généralement des coordonnées rectangulaires (voir fig. 135).

La figure 136 fournit un exemple de ce diagramme, sa partie supérieure représentant à l'échelle agrandie, d'une manière plus

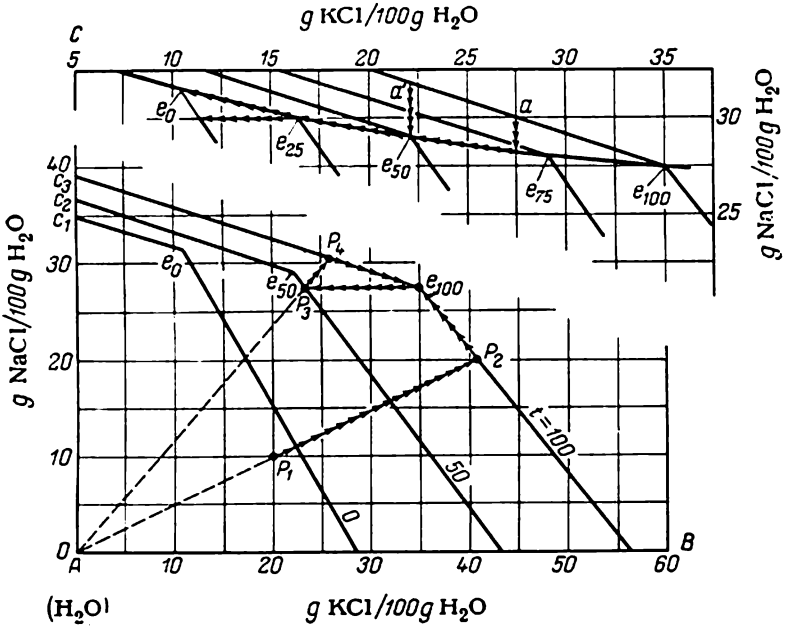


Fig. 136. Isothermes de solubilité dans le système H_2O — NaCl — KCl.
(Voir l'exemple 3.)

détaillée, la partie du diagramme embrassant le domaine des solutions bisaturées.

On peut tirer de ce diagramme ce qui suit.

1) Etant donné que la solubilité de KCl varie avec le changement de t de façon plus sensible que la solubilité de NaCl, la ligne eutonique e_0 — e_{100} (les indices inférieurs font référence aux valeurs de t en °C) est inclinée par rapport à l'axe de KCl de façon que le refroidissement de la solution bisaturée représenté au stade initial par une horizontale (par exemple, le processus e_{100} — P_3) sera accompagné de la cristallisation de KCl (processus e_{100} — e_{50}). Par contre, la teneur en NaCl de la solution ne changera pas, car sa solubilité

dans une solution eutonique augmente lorsque t baisse. Il va sans dire que ceci n'est vrai qu'en l'absence de NaCl solide ; dans le cas contraire l'augmentation de l'insaturation de la solution sera compensée par la solubilité de NaCl et le résultat dépendra de la quantité de NaCl (solide) en excédent.

2) Le chauffage de la solution bisaturée aboutira à la dissolution de KCl, car les solutions bisaturées chaudes contiennent une plus grande quantité de KCl que les solutions froides.

3) Le refroidissement de la solution saturée en NaCl sera tout d'abord représenté par une verticale. Le processus évoluera de manière différente selon qu'à la température initiale la solubilité de NaCl sera plus grande ou moins grande que sa solubilité dans une solution bisaturée ayant une température finale. Montrons ce phénomène pour le refroidissement de 100 à 0 °C.

a) Examinons le premier cas sur l'exemple de la saumure a. NaCl sera déposé sur le tronçon vertical. Ensuite la composition de la solution commencera à changer le long de la courbe eutonique, car KCl sera transformé en phase solide. Mais la solubilité de NaCl étant plus grande dans les solutions froides, le NaCl déposé auparavant commencera à se dissoudre. Ce processus se poursuivra tant que t n'aura pas atteint la valeur à laquelle la solubilité de NaCl dans une solution bisaturée coïncide avec la concentration initiale, c'est-à-dire tant que le point eutonique ne sera pas situé sur la même horizontale que le point a. Ceci aura lieu au point eutonique e_{25}, quand les derniers cristaux de NaCl seront dissous et la solution ne sera plus saturée en NaCl.

La composition de la solution continuera à changer suivant l'horizontale e_{25} — b tant que KCl se dépose. Lors de la vaporisation isothermique de la solution b, au point e_0 cette solution deviendra de nouveau saturée des deux sels.

b) Examinons le deuxième cas sur l'exemple de la saumure a'. NaCl sera déposé le long de la ligne a' — e_{50}. En ce qui concerne le changement ultérieur de composition de la solution, il aura lieu suivant la courbe eutonique jusqu'à e_0, car la teneur en NaCl en e_0 est inférieure à celle en a', c'est pourquoi il y aura plus de chlorure de sodium déposé le long de a' — e_{50} que de chlorure de sodium dissous lors du déplacement le long de la courbe eutonique. Par conséquent, c'est non seulement KCl mais aussi l'excédent de NaCl qui au point e_0 sera en équilibre avec la solution.

On laisse au lecteur le soin de faire l'analyse du refroidissement de la solution saturée en KCl.

4) Observons maintenant le processus de vaporisation isothermique de la saumure non saturée (P_1) à $t = 100$. L'eau sera vaporisée sur le tronçon P_1 — P_2. La cristallisation de KCl commencera au point P_2. Continuons l'apport isothermique de chaleur jusqu'au début du dépôt de NaCl (point e_{100}). Ensuite refroidissons la solu-

tion jusqu'à 50 °C (point P_3), après quoi séparons le KCl déposé et chauffons de nouveau la solution jusqu'à 100 °C *. La cristallisation de NaCl commencera au point P_4 et continuera jusqu'au point e_{100}. On peut ajouter la saumure qui reste à la saumure initiale et répéter le cycle $P_3 - P_4 - e_{100}$.

Comme on peut le voir de l'exposé précédent, plus la différence de la variation de solubilité des sels en fonction de la température est grande, plus leur séparation sera facile. Si la concentration des sels ne change presque pas au point eutonique, leur séparation est pratiquement impossible.

Exemple 3. La solubilité de KCl et de NaCl dans l'eau à 0-100 °C s'exprime par les données représentées sur la figure 136. Calculer le processus $P_1 - P_2 - e_{100} - P_3 - P_4$ de vaporisation de 10 kg de saumure de composition P_1 décrit dans le texte.

Solution. La saumure initiale est constituée par (10·10) : (100 + 10 + 20) = 0,77 kg de NaCl; (10·20) : 130 = 1,54 kg de KCl et 7,69 kg de H_2O. Au point P_2 il y aura 100 g d'eau pour 41 g de KCl (20,5 g de NaCl). Par conséquent, pour 0,77 kg de NaCl (1,54 kg de KCl) il y aura (100·0,77) : 20,5 = = (100·1,54) : 41 = 3,76 kg de H_2O, c'est-à-dire que sur le trajet $P_1 - P_2$ il s'évaporera 7,69 — 3,76 = 3,93 kg d'eau. En P_2 le système sera constitué par 0,77 kg de NaCl, 1,54 kg de KCl, 3,76 kg de H_2O (poids total 6,07 kg).

Pour 27,5 g de NaCl il y aura au point e_{100} 100 g de H_2O et 35 g de KCl, et pour 0,77 kg de NaCl (100·0,77) : 27,5 = 2,80 kg de H_2O et (2,8·35) : 100 = = 0,98 kg de KCl, c'est-à-dire que sur le trajet $P_2 - e_{100}$ il s'évaporera 3,76 — — 2,80 = 0,96 kg de H_2O et il se précipitera 1,54 — 0,98 = 0,56 kg de KCl, tandis que sur le trajet $P_1 - P_2 - e_{100}$ il s'évaporera 3,93 + 0,96 = 4,89 kg de H_2O et il se déposera 0,56 kg de KCl; il restera alors 0,77 + 0,98 + 2,80 = = 4,55 kg de solution eutonique.

Lors du refroidissement jusqu'à $t = 50$ (processus $e_{100} - P_3$) c'est KCl qui se dégage. Les coordonnées du point final sont les suivantes: NaCl — 27,5 g; KCl — 23,5 g et H_2O — 100 g. C'est pourquoi pour 2,80 kg de H_2O (la quantité d'eau reste la même) il y aura (2,80·23,5) : 100 = 0,66 kg de KCl, c'est-à-dire qu'il se dépose 0,98 — 0,66 = 0,32 kg de KCl et qu'il reste 2,80 + + 0,77 + 0,66 = 4,23 kg de solution P_3.

Ceci fait, on sépare tout le KCl déposé et l'on chauffe le liquide restant jusqu'à $t = 100$ (point P_4; 30,5 g de NaCl, 26 g de KCl et 100 g de H_2O). Il y aura au point P_4 (0,77·100) : 30,5 = 2,53 kg de H_2O, c'est-à-dire qu'il s'évaporera sur le trajet $P_3 - P_4$ 2,80 — 2,53 = 0,27 kg de H_2O et qu'il restera 2,53 + 0,77 + 0,66 = 3,96 kg de solution P_4.

Etant donné qu'au point e_{100}, il y a pour 27,5 g de NaCl 35 g de KCl et 100 g de H_2O, il restera (0,66·100) : 36 = 1,83 kg de H_2O et (0,66·27,5) : 35 = = 0,52 kg de NaCl, c'est-à-dire qu'il s'évaporera 2,53 — 1,83 = 0,70 kg de H_2O et qu'il se dégagera 0,77 — 0,52 = 0,25 kg de NaCl.

Par conséquent, après le processus $P_1 - P_2 - e_{100} - P_3 - P_4 - e_{100}$ il restera 3,01 kg de saumure (0,52 kg de NaCl + 0,66 kg de KCl + 1,83 kg de H_2O) et 0,88 kg de KCl et 0,25 kg de NaCl, c'est-à-dire que le degré d'extraction des sels sera égal à (0,88 : 1,54)·100 ≈ 57 % de KCl et (0,25 : 0,77) × × 100 ≈ 32,5 % de NaCl.

---

* Si l'on ne sépare pas KCl il commencera à se dissoudre lors du chauffage.

§ 3. SOLUBILITÉ MUTUELLE DE TROIS LIQUIDES

Examinons le système (fig. 137), constitué par trois liquides dont deux sont solubles de façon limitée (les points *a* et *b* correspondent aux solutions saturées de B en A et de A en B), tandis que les deux autres sont solubles l'un dans l'autre de façon illimitée. Dans ce cas,

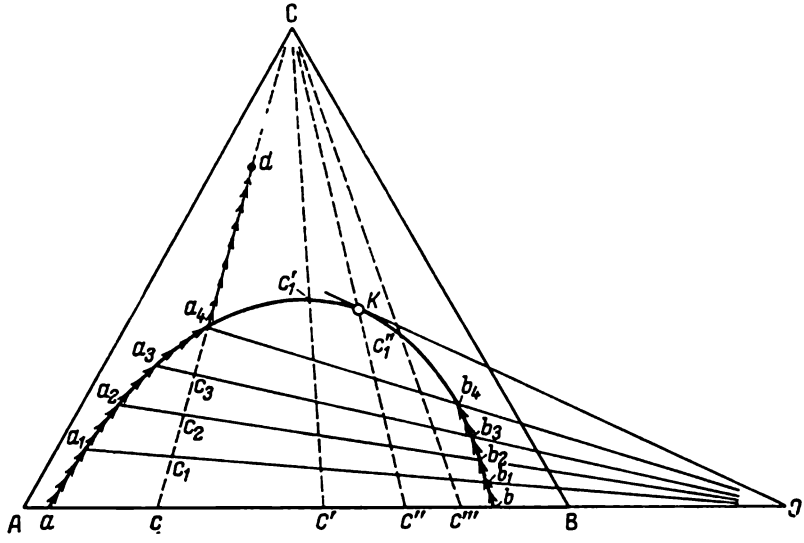


Fig. 137. Isotherme de solubilité de trois liquides. Une paire de liquides est soluble de façon limitée (schéma).

l'addition à la première paire de liquides, formant un système hétérogène, d'un troisième liquide aboutit à l'augmentation de la solubilité mutuelle des deux premiers. Le système devient homogène pour une teneur déterminée du liquide ajouté (dépendant de la proportion des quantités de liquides partiellement miscibles). Ainsi, le diagramme de solubilité se trouve divisé par la *courbe binodale aKb* en un domaine hétérogène situé sous cette courbe et en un domaine homogène situé au-dessus de cette dernière.

Examinons le processus de passage du système homogène au système hétérogène. Mélangeons par exemple 300 g de A avec 100 g de B ; le point du système *c* sur la figure 137 correspond à ce cas. Le système sera constitué par les solutions *a* et *b* ; la relation entre leurs quantités est égale à *cb/ac*. Par conséquent, il y aura 298 g de solution riche en corps A et 102 g de solution riche en B. L'addition de C au mélange obtenu aboutira au déplacement des points du système le long de la ligne *cC*, et des points de phases le long des

branches de gauche et de droite de la courbe binodale. La composition des solutions saturées ternaires riches en A sera définie par les points a_i, et celle des solutions conjuguées riches en B, par les points b_i. Admettons que l'on ait ajouté 50 g de C ; alors le point du système se trouvera en c_1 ; il y aura $(50 : 450) \cdot 100 = 11$ % de liquide additionné. Pour cette relation entre les constituants le système sera comme auparavant biphasé. Comme C se dissout dans deux solutions conjuguées d'une manière différente, les points figuratifs des solutions saturées ternaires se trouveront non sur l'horizontale, mais sur la droite inclinée. La pente de la ligne de connexion sera définie par la solubilité relative de C dans les solutions riches en A et en B. Supposons que dans la première solution la solubilité du corps C soit supérieure à sa solubilité dans la deuxième solution. Si les compositions de ces solutions ternaires seront caractérisées par les points a_1 et b_1, la relation entre elles sera déterminée par la proportion

$$\frac{\text{quantité de solution } a_1}{\text{quantité de solution } b_1} = \frac{c_1 b_1}{a_1 c_1}$$

Par conséquent, il y aura à peu près 3,5 fois plus de solution a_1 que de b_1, c'est-à-dire qu'il y aura 350 g (82 % de A, 5 % de B et 13 % de C) de première solution et 100 g (13 % de A, 82 % de B et 5 % de C) de deuxième solution; de cette façon 50 g de C additionné seront approximativement répartis de la manière suivante : 45 g dans la solution a_1 et 5 g dans la solution b_1.

L'addition ultérieure de C aboutira au rapprochement des compositions des deux couches ; la part de la première solution s'accroîtra. Ainsi, quand on aura encore ajouté 50 g de C, le point du système se trouvera en c_2, tandis que les points de phases se trouveront respectivement en a_2 et b_2. Les points qui correspondent aux compositions du système et des solutions conjuguées au moment où la quantité de C dans le système atteint 150 g sont également indiqués sur la figure 137.

Quand le pourcentage de C dans le système devient égal à 38 % (point a_4), c'est-à-dire lorsqu'on a additionné 245 g de ce liquide, le système devient homogène ; le bras de la deuxième solution est alors transformé en zéro sur le diagramme. Si l'on continue à ajouter C, le système restera homogène. Si l'on cesse d'ajouter C au moment où le système contient 1000 g de ce liquide, le point figuratif du système se trouvera en d. Le changement de compositions des phases dans le processus examiné est représenté par les flèches.

Si le système avait à l'origine une composition c', il deviendrait homogène au point c'_1 ; si le mélange de A et B correspondait au point c'', l'homogénéisation aurait lieu au point K, et pour la composition c''' en c''_1.

Le point K est un *point critique de dissolution* ; les branches des courbes des solutions conjuguées sont fermées en ce point. Par conséquent, les deux phases deviennent identiques en K, c'est pourquoi lors du changement de composition du système de c'' en C, quand le point du système se déplace le long de la ligne $c''C$, l'homogénéisation a lieu non pas en résultat de la disparition d'une des couches, mais par suite de l'égalisation de leurs compositions. C'est pourquoi si en tous les points sur la courbe binodale le système est conventionnellement monovariant (t = const), il sera au point K conventionnellement invariant : conformément à (V.49) $f_{\text{conv}} = 3 - 1 - 3 + 1 = 0$ (en l'absence de la vapeur f_{conv} est aussi nul à P, T = const).

Si le point figuratif du mélange de départ est placé à droite de c'' (par exemple c'''), la part de la solution riche en A diminue contrairement au cas examiné, à mesure qu'on additionne C, c'est-à-dire que la transformation du système hétérogène en système homogène signifie la disparition de la première solution et ceci avec une quantité de liquide ajouté C d'autant plus petite que le point initial est proche de b.

Conformément à la *règle de D. Tarassenkov*, les prolongements des droites de connexion se coupent en un même point situé sur le prolongement du côté du diagramme où figure la concentration des liquides solubles de façon limitée (point o sur la figure 137).

A cette règle correspond l'équation

$$\frac{a_2c_1 - a_1c_2}{a_2 - a_1} = o \quad \text{ou} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1 - o}{c_2 - o} \tag{XI.2}$$

où a_1 et a_2 sont les concentrations du liquide cosoluble en deux phases, c_1 et c_2 les concentrations d'un des liquides partiellement miscibles, o est l'abscisse du point d'intersection des connodes prolongées.

A l'aide de (XI.2) il est facile de calculer les compositions des solutions conjuguées, ainsi que la position du point critique de dissolution (la ligne OK est tangente à la courbe binodale). Il est à souligner que la règle examinée est une règle approchée qui n'est pas observée dans beaucoup de cas.

Examinons le processus inverse.

Supposons que l'on ait ajouté B au mélange de A et C contenant 50 % de A (fig. 138, point d_1). En passant par le point a' le système deviendra hétérogène et la première goutte de la solution conjuguée b' fera son apparition. L'addition ultérieure de B aboutira à l'apparition et par suite à l'augmentation de la quantité de la deuxième phase et à la diminution de la quantité de la première phase, le changement de leur composition étant ininterrompu. Ainsi, quand le point du système se trouvera en c', les solutions a'' et b'' seront équilibrées dans le rapport $c'b''/a''c'$, c'est-à-dire en quantité à peu près égale. Lorsqu'on continue à ajouter B, le point du système se rapproche de b''' par suite de quoi le bras droit du levier, c'est-à-dire le bras de la phase gauche, diminue, tandis que son point figuratif se déplace le long de la courbe binodale dans le sens de a'''. Au moment où b''' deviendra le point du système, ce bras sera transformé

en zéro, c'est-à-dire que la dernière goutte de la phase qui disparaît sera de composition a'''. L'addition ultérieure de B correspond au déplacement de b''' en B. De cette manière, si la dilution se termine quand la teneur en B devient égale à 90 %, le point de phase sera situé en d_2. Plus les points d_1 et A sont proches, moins l'intervalle de concentration de coexistence de deux couches sera grand ; au contraire, à mesure du déplacement de d_1 vers C il s'élargit, puis commence à diminuer et disparaît au point d', c'est-à-dire qu'alors le système est homogène quel que soit le pourcentage de B.

Des phénomènes analogues sont observés si l'on additionne A au mélange de C et B. Le système est homogène si au mélange initial correspond le point au-dessus de la droite Ae'. Le déplacement dans le domaine hétérogène (dans

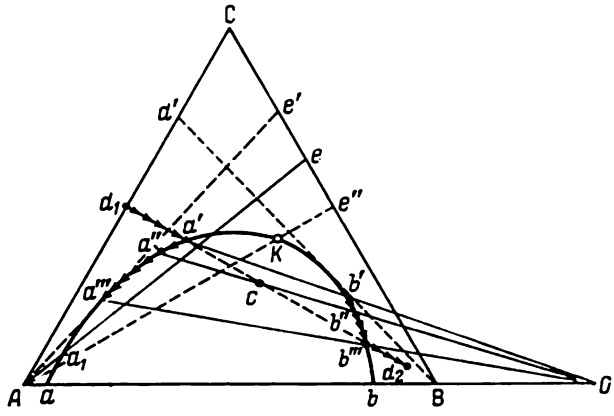


Fig. 138. Isotherme de solubilité de trois liquides. Une paire de liquides est soluble de façon limitée (schéma).

le sens de A) sous la droite Ae'' correspond à la diminution de la part de la solution contenant une grande quantité de B. Par contre, le déplacement entre Ac' et Ae'' (par exemple le long de eA) correspond à ce qui suit : au point d'intersection avec la courbe binodale correspond le début de la démixtion du système ; lors du déplacement ultérieur du point du système, le bras de la phase droite commence par croître, puis il se réduit et devient nul au point a_1. Ceci signifie que la deuxième couche qui s'est formée tout d'abord commence, après une certaine augmentation, à se dissoudre dans la première et ensuite elle disparaît. De cette manière, on observe un phénomène de solubilité inverse, analogue au processus de condensation inverse décrit à la page 331. Dans le cas donné, de même que dans le cas cité, le processus examiné est observé, quand l'entrée dans le domaine hétérogène et la sortie de celui-ci sont liées à l'intersection de la même branche de la courbe binodale.

Pour déterminer la composition du système obtenu par mélange de deux solutions ternaires, on met en jeu les règles de la droite de jonction et du levier : le point figuratif du mélange final est situé entre les points figuratifs des mélanges initiaux sur la même droite et à des distances qui correspondent à la loi du levier. Si la démixtion se produit au cours du mélange, la droite qui porte les trois points mentionnés traversera le domaine hétérogène. Si trois solutions sont

mélangées, la composition du mélange obtenu est déterminée d'après la règle du centre de gravité.

L'influence de la température sur la solubilité est mise en lumière par le diagramme polythermique spatial représenté sur la figure 139. Ce cas correspond aux valeurs positives de la chaleur différentielle de dissolution, c'est-à-dire à l'accroissement de la solubilité avec la température. C'est pourquoi la courbe aK_1b située sur la face avant du prisme coïncide avec la courbe représentée sur la figure 118

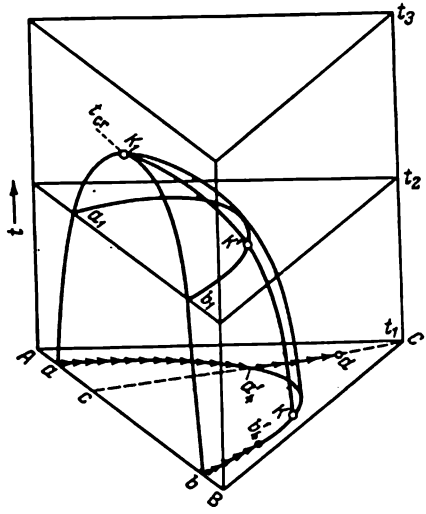


Fig. 139. Polytherme de solubilité de trois liquides. Une paire de liquides est soluble de façon limitée (schéma).

(page 341). L'isotherme de solubilité aKb représentée sur les figures 137 et 138 (la figure 139 illustre également le processus examiné à la figure 137) se trouve dans la base du prisme. La ligne $K_1K'K$ est le lieu géométrique des points critiques. Sur la ligne des points critiques se ferment les surfaces des solutions conjuguées $aa_1K_1K'K$ et $bb_1K_1K'K$ formant dans l'ensemble la surface de démixtion. Cette figure montre également l'isotherme de solubilité $a_1K'b_1$ à t_2.

Dans le système considéré, lorsque les valeurs de la chaleur différentielle de dissolution sont négatives, on aurait un point critique inférieur, et la surface limitant le volume de dissolution serait convexe vers le bas.

Les autres types de systèmes caractéristiques pour les liquides partiellement solubles sont représentés sur la figure 140. Le champ acb sur le dessin 140, E correspond aux systèmes triphasés : le mélange correspondant au point situé dans ce champ se décompose en couches a, c et b, dont la quantité est déterminée par la règle du centre de gravité.

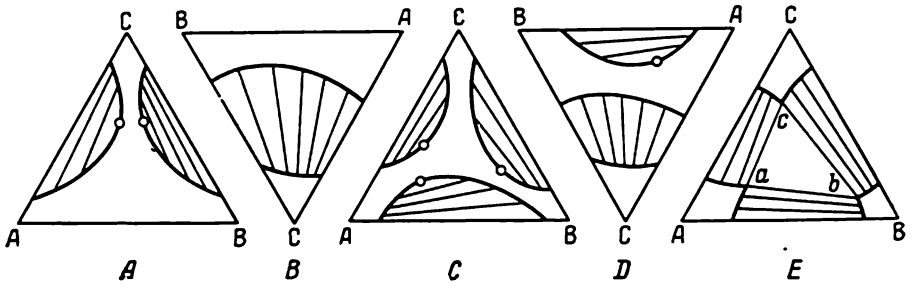


Fig. 140. Schémas de quelques cas de solubilité de trois liquides.

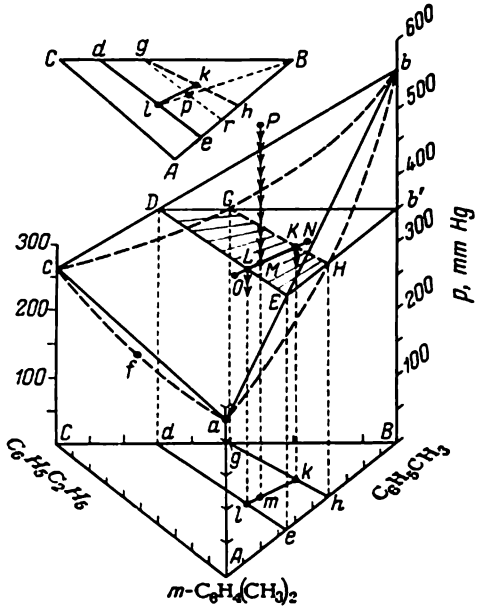


Fig. 141. Diagramme pression — composition pour la solution idéale et le mélange de gaz parfaits.

Isotherme de pression de la vapeur dans le système m-$C_6H_4(CH_3)_2$ — $C_6H_5CH_3$ — $C_6H_5C_2H_5$, $t = 100$.

§ 4. ÉQUILIBRE LIQUIDE — GAZ DANS LES SYSTÈMES TERNAIRES

1. Isotherme

Dans le cas le plus simple le liquide est une solution idéale, tandis que la phase de vapeur est un mélange de gaz parfaits. Le diagramme isothermique d'équilibre liquide — gaz a la forme illustrée par la figure 141 où les lignes Aa, Bb et Cc représentent les pressions de vapeurs des constituants purs. Sur les faces du prisme sont construites les courbes d'équilibre liquide — vapeur des systèmes binaires respectifs. Le plan du liquide bouillant $acDbE$ exprime la variation de pression de la vapeur en fonction de la composition de la solution, la surface de la vapeur $afcGbH$ caractérise la composition de la vapeur saturante sèche. Après avoir tracé la section isobare $DGb'HE$, on obtiendra les lignes de connexion DG (dg) et EH (eh) pour les systèmes binaires respectifs. Sur le plan $DGHE$, entre les droites DE (de) et GH (gh), se trouvent les points figuratifs caractérisant pour P et T donnés l'équilibre liquide — vapeur dans les systèmes ternaires.

Supposons qu'un point figuratif L est donné sur l'isobare du liquide DE ; après l'avoir projeté sur la base du prisme (point l), on déterminera la composition de la solution, et ensuite en combinant les équations $P_i = P_i^\circ N_i^l$ (VIII.45) et $P_i = PN_i$ (VI.14), on trouvera la composition de la vapeur saturante sèche qui correspond à la composition donnée du liquide ; on obtiendra alors sur l'isobare de la vapeur GH un point figuratif K (k). On peut également calculer sa position graphiquement (voir le schéma de ce même dessin) : on relie les points l et B ; on trace la droite gr parallèle à de ; à partir de leur point d'intersection p on trace la ligne parallèle à AB, et l'on obtient le point cherché k. En effet, comme $gk/kh = gp/pr = dl/le$, le point k divise l'isobare de la vapeur dans le même rapport que le point l divise l'isobare du liquide, c'est-à-dire que les concentrations des constituants dans les vapeurs sont proportionnelles à leurs concentrations dans la phase liquide.

La droite lk est donc une ligne de connexion pour le système donné. A mesure que le mélange tend à devenir binaire, la ligne de connexion se rapproche du côté correspondant du triangle (dans le cas envisagé de AB ou CB) et devient presque parallèle à ce côté.

Le système de composition P (pression $\sim$550 mm Hg) représente un mélange liquide ; lors de la baisse isothermique de la pression au-dessus de ce mélange jusqu'à 350 mm Hg (point M), celui-ci devient hétérogène par suite d'une vaporisation partielle (conformément à la loi du levier il s'y trouve près de 30 % de vapeur). Si le système est défini par les points situés sur le prolongement de la ligne de connexion (par exemple par les points O et N), on pourra

dire qu'ils caractérisent respectivement le liquide non bouillant et la vapeur surchauffée.

Dans le cas où la solution n'est pas idéale, le plan *acDbE* se transforme en surface curviligne, et les isobares du liquide et de la vapeur se transforment en courbes. Si un des systèmes binaires forme un mélange azéotrope, on observera également un extrémum pour les systèmes ternaires (pour plus de détails, voir par exemple [B1]).

2. Isobare

Le diagramme d'équilibre liquide — vapeur pour le même système dans les coordonnées température — composition à $P =$ $=$ const est représenté fig. 142 (les concentrations dans le mélange

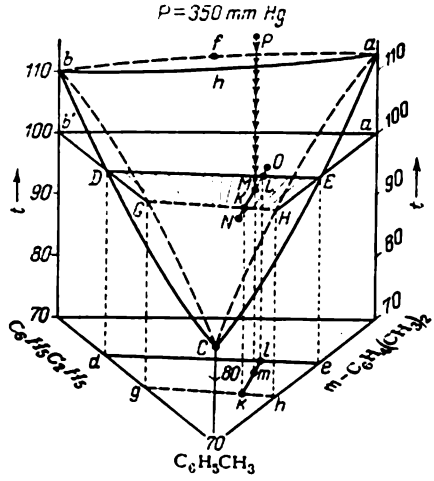


Fig. 142. Diagramme température — composition.
Isobare d'équilibre liquide — vapeur dans le système m-$C_6H_4(CH_3)_2$ — $C_6H_5CH_3$ — $C_6H_5C_2H_5$ (voir fig. 141).

binaire AB sont portées dans le sens opposé au sens de la figure 141). Les surfaces *CGbfaH* et *CDbhaE* caractérisent respectivement la vapeur saturante sèche et le liquide bouillant.

En traçant la section isothermique *b'a'EHGD* on obtiendra les lignes de connexion *DG* (*dg*) et *EH* (*eh*) pour isotherme — isobare des mélanges binaires respectifs. Les points figuratifs caractérisant pour *P* et *T* donnés l'équilibre liquide — vapeur dans les systèmes ternaires sont situés sur le plan *DEHG* entre les droites *DG* et *EH*.

Supposons que le point figuratif *L* (*l*) est donné sur l'isotherme du liquide ; à ce point correspondra la composition de la vapeur saturante *K* (*k*) (la position du point *K* est déterminée à l'aide de la construction illustrée par la figure 141). En première approximation,

on pourra considérer comme des droites les lignes de connexion analogues à la ligne KL (kl).

Le point M situé sur la droite KL correspond à la vapeur humide contenant près de 30 % de liquide ; les points O et N se trouvant sur

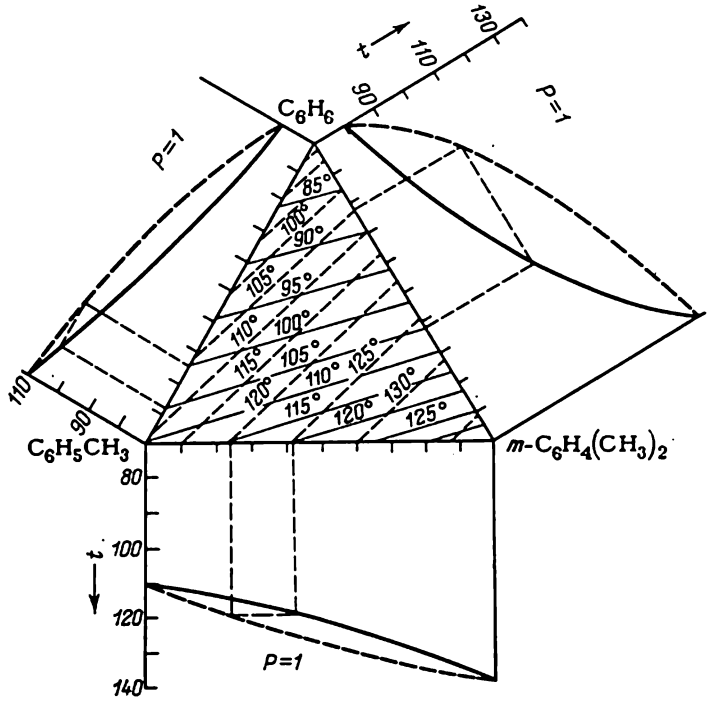


Fig. 143. Développement du diagramme température — composition. Isobare d'équilibre dans le système C_6H_6 — $C_6H_5CH_3$ — m-$C_6H_4(CH_3)_2$.

son prolongement caractérisent respectivement la vapeur surchauffée et le liquide non bouillant.

La figure 143 illustre le développement d'un prisme sur la base duquel sont projetées les isothermes du liquide et de la vapeur (on n'a représenté sur les côtés du prisme qu'une seule isotherme). Les isothermes d'ébullition sont marquées par les lignes continues, et les isothermes de condensation par les lignes en pointillé.

§ 5. RÉPARTITION DU SOLUTÉ ENTRE DEUX LIQUIDES NON MISCIBLES

Les systèmes constitués par trois corps, dont l'un est dissous dans deux liquides non miscibles, constituent le cas limite des systèmes examinés dans le § 4, ch. XI. La condition d'équilibre dans un systè-

me de ce type est l'égalité des énergies molaires partielles de Gibbs du soluté dans les deux phases.

Conformément à la règle des phases pour le système ternaire, on aura pour deux phases trois degrés de liberté, c'est pourquoi $N_2'' =$

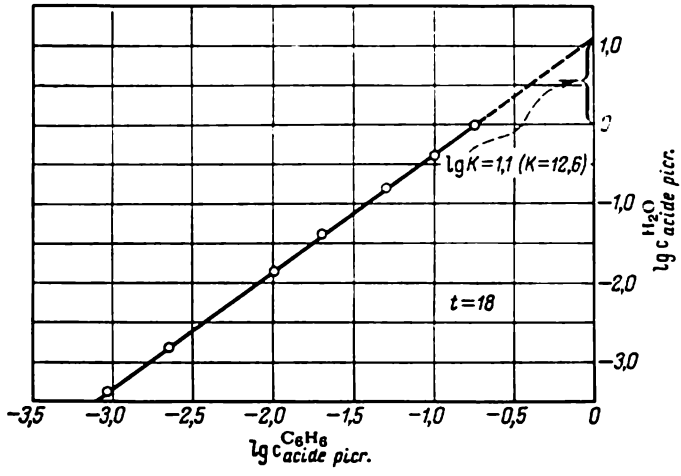


Fig. 144. Distribution du corps entre deux solvants non miscibles (la concentration est exprimée en mole/l).
Vérification de l'équation (XI.4). (Voir l'exemple 4.)

$= \varphi(P, T, N_2')$. Si $P, T =$ const, on a $N_2'' = \varphi(N_2')$, et alors lors des changements de concentration du soluté de dN_2 un nouvel équilibre s'établit. D'où

$$(\partial \overline{G}_2'/\partial N_2')_{P,\ T}\, dN_2' = (\partial \overline{G}_2''/\partial N_2'')_{P,\ T}\, dN_2''$$

Conformément à l'équation (VIII.44) cette équation prend pour la solution idéale la forme:

$$(N_2'/N_2'')_{P,\ T} = \text{const} \quad \text{ou} \quad (c_2'/c_2'')_{P,\ T} = K \qquad \text{(XI.3)}$$

où c_2' et c_2'' sont les concentrations du corps réparti entre deux phases, K est la *constante de répartition.*

Par conséquent, la relation des concentrations d'équilibre du corps réparti entre deux phases ne dépend pas de la quantité globale de ce corps.

Etant donné que dans les solutions idéales il ne peut y avoir ni dissociation, ni association des molécules dissoutes, la constante de l'équation (XI.3) ne dépend pas pour elles de la concentration. Si dans un des solvants le soluté se trouve à l'état associé ou dissocié, il faudra tenir compte de ce facteur supplémentaire soit en remplaçant les concentrations par les activités (voir chapitre XII, page 398),

soit en introduisant dans (XI.3) le coefficient que l'on détermine sur la base des données expérimentales à partir du diagramme $\lg c_2' = \varphi(\lg c_2'')$ (fig. 144). Dans ce dernier cas l'équation de calcul prendra la forme suivante :

$$(c_2')^n / c_2'' = K \qquad \text{(XI.4)}$$

Les équations (XI.3) et (XI.4) sont une expression quantitative de la *loi de distribution de Nernst-Chilov.*

Exemple 4. La répartition de l'acide picrique entre le benzène et l'eau à $t = 18$ se caractérise par les données suivantes (mole/l) :

$c^{C_6H_6}_{\text{acide pic.}}$	$0{,}0_3932$	0,00225	0,01	0,02	0,05	0,10	0,18
$c^{H_2O}_{\text{acide pic.}}$	$0{,}0_3417$	0,00155	0,0142	0,0396	0,156	0,416	0,963

1. Trouver l'équation de la loi de distribution.
2. Quelle conclusion peut-on tirer de l'équation calculée, si l'on sait que l'acide picrique dans la solution de benzène a un poids moléculaire normal?
3. Déterminer la quantité de benzène (en litres par 1 l de solution aqueuse) nécessaire à l'extraction de l'acide picrique de la solution aqueuse et trouver le degré d'extraction, si la solution aqueuse contient 50 g/l d'acide picrique et si la solution de benzène doit avoir une concentration d'acide de 5 g/l.

Solution. 1. Après avoir construit le diagramme dans les coordonnées $\lg c^{H_2O}_{\text{acide pic.}} = \varphi(\lg c^{C_6H_6}_{\text{acide pic.}})$ (fig. 144) et prolongé la droite jusqu'à ce qu'elle coupe l'axe des ordonnées, conformément à l'équation (XI.4) on obtiendra $\lg K = 1{,}1$ et $K = 12{,}6$; à partir de la pente de la droite, on trouve $n = 1{,}46$. Par conséquent

$$\frac{c^{H_2O}_{\text{acide pic.}}}{(c^{C_6H_6}_{\text{acide pic.}})^{1,46}} = 12{,}6$$

ou

$$\frac{(c^{C_6H_6}_{\text{acide pic.}})^{1,46}}{c^{H_2O}_{\text{acide pic.}}} = 0{,}0794$$

2. Pour résoudre la deuxième question, il est plus commode d'écrire cette dernière équation sous la forme

$$\frac{c^{C_6H_6}_{\text{acide pic.}}}{(c^{H_2O}_{\text{acide pic.}})^{0,686}} = 0{,}176$$

De là, il résulte que l'acide picrique dans l'eau dissocie partiellement.

3. D'après l'équation trouvée (ou d'après la figure 144), on calcule la concentration d'équilibre de l'acide dans la solution aqueuse à $c^{C_6H_6}_{\text{acide pic.}} = 5 : 229{,}1 = 0{,}0218$ mole/l. Elle est égale à 0,0474. Par conséquent, il devra passer dans la solution de benzène $(50 : 229{,}1) - 0{,}0474 = 0{,}1708$ mole d'acide, ce qui exigera $0{,}1708 : 0{,}0218 = 7{,}84$ l de benzène. Le degré d'extraction est égal à $0{,}1708 \cdot 100 : 0{,}2182 = 78{,}3$ %.

Exemple 5. 1. Trouver la relation liant la quantité de substance x_i, qui reste non extraite après chaque extraction, à la quantité initiale a devant être extraite, au volume de la solution V_0, au volume de chaque portion d'agent d'extraction V_e et au nombre d'extractions n.

2. A l'aide de la relation trouvée montrer l'efficacité d'extraction non pas par tout le volume de liquide à la fois, mais par parties, par portions successives. Adopter pour le calcul $K = 0{,}2$ (en grammes pour 1 g), $a = 100$ g, $V_0 = 1$ l et le volume total d'agent d'extraction égal à 1 l. Examiner deux cas: l'extraction par deux ou par quatre portions égales.

Solution. 1. Compte tenu des notations présentées dans la condition, l'équation (XI.3) prendra la forme:

$$\frac{x_1/V_0}{(a-x_1)/V_e}=K \qquad \frac{x_2/V_0}{(x_1-x_2)/V_e}=K, \text{ etc.},$$

ou

$$x_1=a\frac{KV_0}{KV_0+V_e}, \qquad x_2=\frac{x_1KV_0}{KV_0+V_e}=a\left(\frac{KV_0}{KV_0+V_e}\right)^2, \text{ etc.},$$

ou bien après n extractions

$$x_n=a\left(\frac{KV_0}{KV_0+V_e}\right)^n$$

2. En cas d'extraction par deux portions égales il resterait dans la solution de départ

$$x_2=100\left(\frac{0{,}2\cdot 1}{0{,}2\cdot 1+0{,}5}\right)^2=8{,}16\text{ g}$$

et après l'extraction par quatre portions

$$x_4=100\left(\frac{0{,}2\cdot 1}{0{,}2\cdot 1+0{,}25}\right)^4=3{,}90\text{ g}$$

ce qui correspond à des degrés d'extraction de 91,84 et 96,10 % respectivement. Si pour le traitement on utilise à la fois 1 l d'agent d'extraction, le degré d'extraction constituera seulement 83,4 %.

Ce calcul se base sur la supposition que le coefficient de l'équation (XI.3) est constant, ce qui en principe n'est pas observé (voir, par exemple, la condition de l'exemple précédent). Toutefois l'augmentation de K avec la diminution de la concentration donne la possibilité de se limiter en pratique à deux ou trois opérations.

§ 6. SYSTÈMES QUATERNAIRES

1. Solution de trois sels avec ion commun

Les corps n'interagissent pas

Sur chaque face du tétraèdre on construit un diagramme analogue à celui qui est représenté sur la figure 127, A. Si l'on ajoute à la solution eutonique E_1 des sels B et C le sel D, la solubilité commune de B et C dans l'eau diminuera et son changement sera représenté par la courbe E_1E. Au point eutonique quadruple E, la solution sera saturée en tous les sels. Les courbes analogues E_3E et E_2E caractérisent la solubilité des différentes paires de sels en présence d'un troisième sel. Par conséquent, les surfaces bE_3EE_1, E_3dE_2E et E_2EE_1c sont des champs de cristallisation de B, D et C.

A des fins pratiques, il est plus commode de se servir non pas de la projection orthogonale utilisée dans les systèmes ternaires, mais

de la projection clinographique. Elle est obtenue à l'aide des droites menées par le sommet A (H_2O) et par les points projetés (fig. 145) *. Sa commodité par rapport à la projection orthogonale consiste dans le fait que les voies de cristallisation y sont représentées par des droites

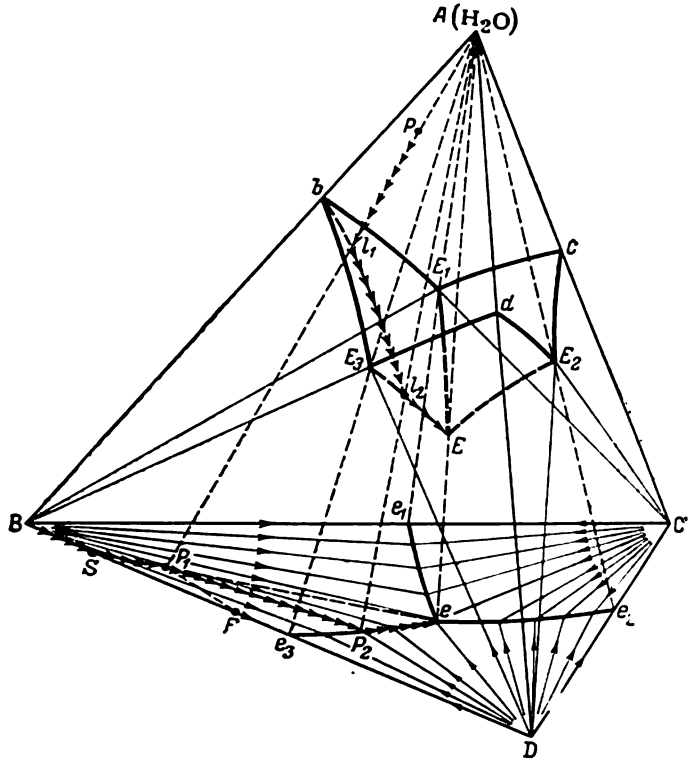


Fig. 145 Isotherme de solubilité dans l'eau de trois sels monoioniques qui n'interagissent pas (schéma).

et par suite la vaporisation du solvant à partir de la solution non saturée est, par exemple, représentée par un point fixe. (Dans les deux cas, on donne seulement la composition de la masse saline.)

Examinons le processus de la vaporisation isothermique de la solution non saturée P (voir fig. 145). Jusqu'à la saturation de la solution, la projection du point P reste immobile (point P_1). Le point l_1 correspond au début de la cristallisation de B à partir de la solution, ce qui aboutit au changement de la composition saline de la

* Sur les figures suivantes ces droites sont tracées d'une manière incomplète.

solution et par conséquent au déplacement de la projection du point. C et D restant dans la solution, autrement dit leur relation demeurant identique, la voie de cristallisation se trouve sur le prolongement de la droite bl_1 (BP_1) sur le schéma. La courbe l_1l_2 (P_1P_2) correspond à la précipitation de B. Le point l_2 correspond au début de la cristallisation simultanée de B et D. A ce moment, le rapport de la quantité de sel déposé à la quantité des sels restants sera égal à P_1P_2/P_1B, tandis que le rendement en B (par rapport à la somme des sels de la solution) sera exprimé par le segment DF, car, étant donné que les droites P_1F et P_2D sont parallèles par hypothèse, $P_1P_2/BP_2 = DF/BD = DF/100$ %. Les deux sels seront déposés ensemble jusqu'au point E. A ce moment, la phase solide sera enrichie en D jusqu'à la composition S, car conformément à la règle de la ligne de jonction les projections des points caractérisant la composition de la phase liquide (e), de la masse solide (S) et du mélange en entier (P_1) doivent appartenir à la même droite. De cette manière, au cours de la cristallisation de D la composition de la masse solide changera le long de BP. Le point E (e) correspondra à la précipitation des trois sels, c'est-à-dire que sur le schéma le point figuratif du mélange solide se déplacera de S à P_1. Le point P_1 caractérisera totalement le système déshydraté.

Ainsi, le diagramme examiné est analogue à celui qui est représenté sur la figure 125 (page 353) et, dans ce système, le processus de vaporisation isothermique est analogue au processus de refroidissement dans un système ternaire.

Un des sels forme le cristallohydrate

Le diagramme prendra la forme qui est représentée schématiquement sur la figure 146 (H — cristallohydrate; la face ABC coïncide avec la figure 129, *A*, page 363). Le plan $Be_3d_1'd_1$ est une projection clinographique du champ de cristallisation de H, le plan $d_1'ee_1d_1$ une projection du champ de cristallisation du sel anhydre B, les plans e_1Ce_2e et $e_3d_1'ee_2D$ sont des projections des champs de cristallisation de C et D.

Puisque les projections des points de la composition H et B coïncident, la voie de cristallisation dans le champ de B est un prolongement de la voie de cristallisation dans le champ de H.

Lors de la vaporisation de la solution P le point l_1 (P_1) correspondra au moment où commence la précipitation de H; le point l_2 (P_2), au moment où commence la précipitation de D et de H. Les deux sels se cristallisent ensemble jusqu'au point d_1 (d_1') qui correspond au début de la déshydratation de H déposé auparavant. A partir de ce moment, le système est invariant ($f = 4 - 1 - 5 + 2 = 0$). Après la dissolution (la déshydratation) de tout le H le système deviendra monovariant et la précipitation simultanée de B

et D aura lieu à partir de la solution. Le point figuratif commencera à se déplacer de d_1' (d_1'') à E (e). Le point E (e) sera caractérisé par une cristallisation simultanée de B, D et C. Le processus examiné se termine non pas au point d_1'' mais au point e, d'' étant non congruent contrairement à e. Mettons en jeu la règle du triangle (voir page 366) :

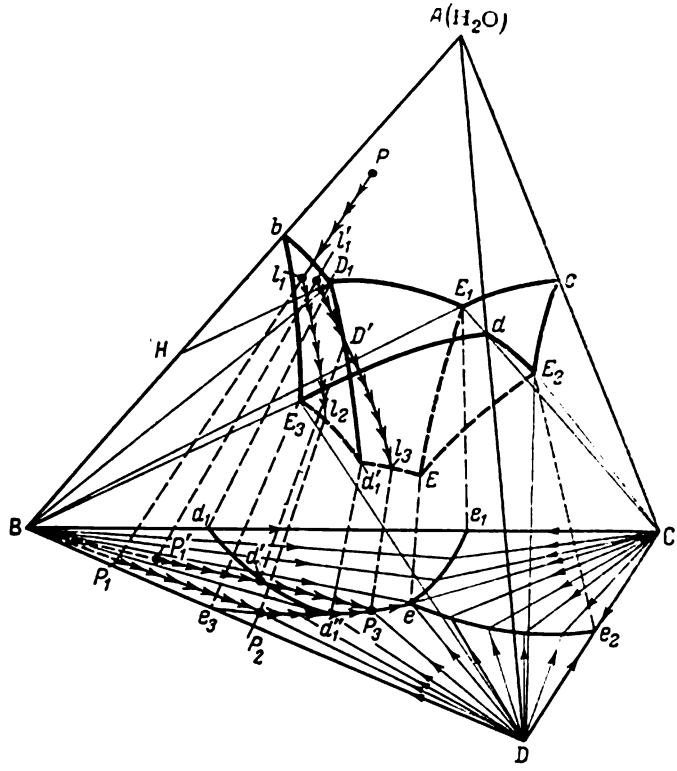


Fig. 146. Isotherme de solubilité dans l'eau de trois sels monoioniques dont l'un forme un cristallohydrate (schéma).

le point d_1'' correspond à l'équilibre de B, H et D ; comme pour les deux premiers sels les points coïncident, le triangle formé par les points figuratifs des trois phases solides se transforme en droite (BD). Le point d_1'' se trouve en dehors de celle-ci, c'est pourquoi c'est un point de transition et D n'y figure pas. Au contraire, le point e correspond à l'équilibre des B, C et D solides, par conséquent, il est eutonique.

Examinons le cas où le point figuratif de la solution initiale est situé dans le même domaine, mais sur la droite se trouvant entre les lignes Bd_1'' et BC. Lors de la vaporisation isothermique on observera

ce qui suit: le point l_1' (P_1') correspond au début de la cristallisation de H, le point D' (d') au début de la déshydratation. Une fois que tout le H déposé auparavant est déshydraté, la précipitation du sel anhydre commence (à quoi correspond le déplacement du point dans le même sens que précédemment). Le point l_3 (P_3) correspond au moment où commence la précipitation de D et de B (courbe P_3e), après quoi (point e) trois sels se cristallisent. Si le point de départ est situé dans le secteur CBe, la droite de vaporisation se terminera, après son intersection avec la courbe d_1d_1', au point d'intersection avec la courbe e_1e (ce point correspond au moment où commence la précipitation simultanée de B et C) et le point figuratif prendra le sens du point eutonique e.

Sels doubles

Dans le cas d'une solubilité congruente, le diagramme a la forme représentée schématiquement sur la figure 147 (les points eutoniques e et e' sont congruents), et pour le cas de la solubilité non congruente, la forme représentée sur la figure 148 (le point eutonique e' est congruent; le point de transition d' est non congruent) (comparer la figure 148 avec la fig. 131, page 366). Sur ces diagrammes le plan aE_1EE_4 (Ae_1ee_4) et respectivement $adEE_3$ ($Ad_1d'e_3$) sont des champs de cristallisation de A (ou s'il y a un cristallohydrate, des champs de cristallisation de l'hydrate); le plan $E_1E_2E'E$ ($e_1e_2e'e$) et respectivement $dE_1E'E$ ($d_1e_1e'd'$) sont des champs de précipitation du sel double; les deux autres secteurs de la projection représentent des champs de cristallisation des corps purs.

Examinons la figure 147. Ici, de même que pour les systèmes ternaires correspondants, il convient de distinguer deux cas: selon l'endroit où se trouve le point de départ — à gauche ou à droite de la ligne CD — la vaporisation se terminera à l'eutonique e ou e'. Si le point appartient à cette droite, le processus se terminera au point d'intersection de DC et ee', bien que ce dernier point ne soit pas invariant (le déplacement de la droite de vaporisation le long de la ligne e — e' signifierait le changement de la relation de A et B dans la solution, ce qui est impossible).

Examinons maintenant la figure 148. Ce système présente ceci de particulier que le point d' se trouve en dehors du triangle ADC. Selon la position du point initial cinq cas sont possibles.

1) Le point se trouve dans le triangle CFA. Après la cristallisation de A (ou de C), la cristallisation simultanée de A et C aura lieu; lorsque le point d' est atteint, la précipitation de D commence avec la dissolution simultanée de A. Ce dernier phénomène s'explique par le fait que D est relativement plus riche en A que la solution d'. La composition de la phase liquide est invariable jusqu'à son desséchement, et il restera à la fin du processus une partie de A qui s'était déposé auparavant.

2) Le point se trouve dans le triangle $Cd'F$. Ce cas se distingue du précédent en ceci : la saumure étant plus pauvre en A que D, le processus envisagé au point 1 se terminera avant la déshydratation de la solution. C'est pourquoi après la transformation complète du sel déposé A en D, la cristallisation de D et C continuera ; ceci correspond au déplacement du point d' en e'. Lorsque la composi-

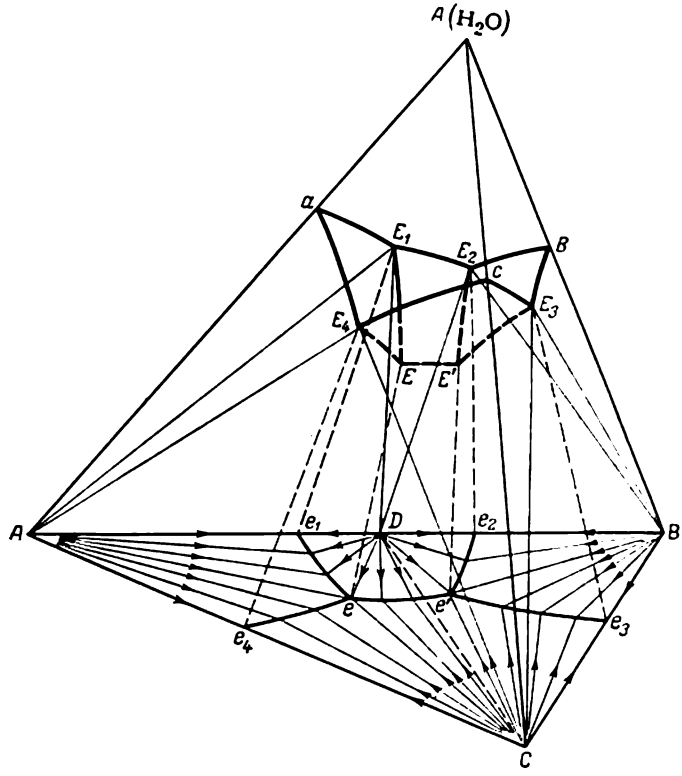


Fig. 147. Isotherme de solubilité dans l'eau de trois sels monoioniques formant un sel double soluble de façon congruente (schéma).

tion e' sera obtenue, ces sels seront déposés en même temps que B puis la solution sera déshydratée sans changement de composition.

3) Le point se trouve dans le triangle AFD. Après la cristallisation (processus d_1d') A est de nouveau dissous et D se dépose. Pour la composition d' et lors de la dissolution simultanée de A et de D, on verra également que C commence à se déposer. Si la teneur en sels correspond au point d', la solution sera complètement déshydratée (avant que tout le A ne soit dissous).

4) Le point se trouve dans le triangle $Dd'F$. Ce cas se distingue du précédent en ceci que pour une composition d' la solution ne sera pas déshydratée avant la dissolution totale de A, c'est pourquoi la cristallisation continuera suivant la courbe $d'e'$ et se terminera en e' (voir le point 2).

5) Le point se trouve dans le triangle d_1Dd'. Tout d'abord le processus coïncide avec ceux qui ont été examinés aux points 3 et 4.

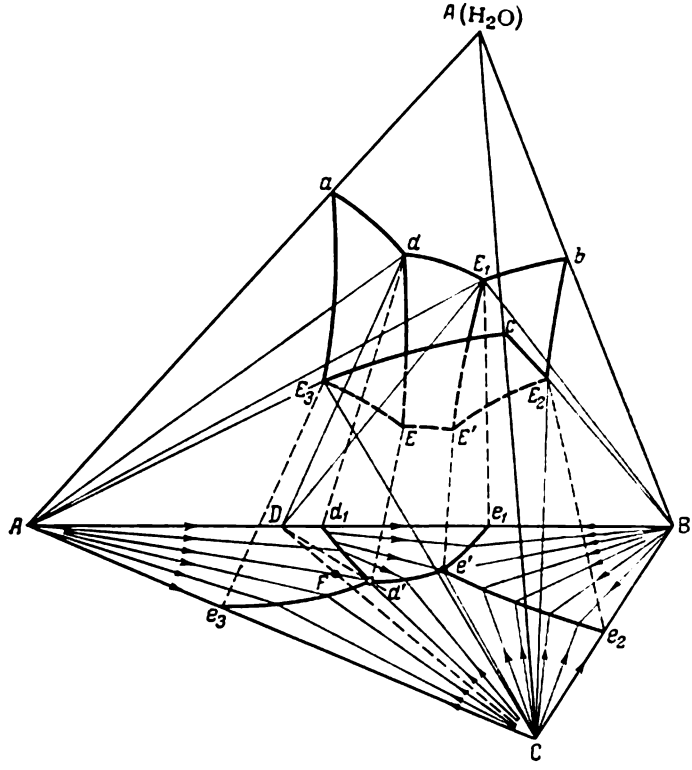


Fig. 148. Isotherme de solubilité dans l'eau de trois sels monoioniques formant un sel double soluble de façon non congruente (schéma).

Dès que le point sur la courbe d_1d' vient coïncider avec le point d'intersection de la droite de refroidissement tracée par le point de départ jusqu'au point D, à l'évolution du processus correspondra le déplacement du point figuratif le long du prolongement de cette droite. Ceci signifie que la dissolution de A a pris fin et seule la cristallisation de D se prolonge. Ensuite (on tombe sur la courbe $d'e'$) la cristallisation simultanée de D et C commence, par suite de quoi (point e') D, C et B se déposent.

Diagramme aqueux

Pour les calculs liés au changement de température, on peut mettre en jeu le diagramme polythermique. Toutefois, il est plus commode de mettre en jeu les « diagrammes aqueux ».

Elevons les perpendiculaires sur le plan de projection du diagramme isothermique, sur ces perpendiculaires on porte en haut la teneur en eau de la solution (en moles par 1 ou 100 équivalents de la somme des sels de la solution dont la composition saline est représentée par le point de la base de la perpendiculaire). Si l'on relie les extrémités des perpendiculaires correspondant à la composition

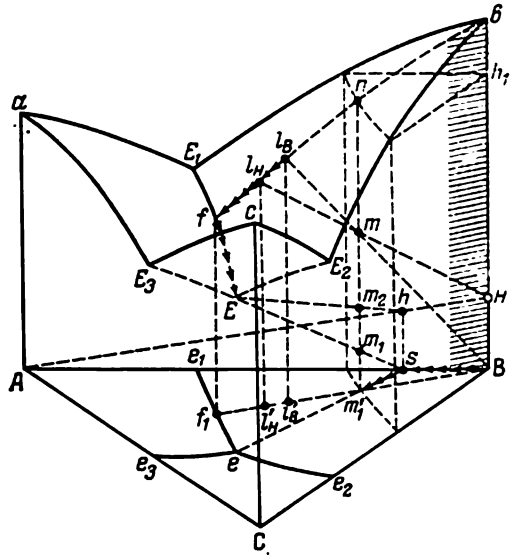


Fig. 149. Diagramme d'eau pour les solutions de trois sels monoioniques (schéma).

des solutions saturées, on obtiendra un diagramme (fig. 149), dont la surface est constituée par les champs de cristallisation des corps respectifs. Ainsi, le diagramme d'eau est une des formes du diagramme représenté sur la figure 145 (page 387). Les processus de vaporisation (ou de dilution) isothermique sont identiques dans les deux diagrammes; ils se distinguent uniquement en ceci que dans le premier ils sont représentés par des droites inclinées et dans le second par des droites verticales. Etant donné que sur le diagramme aqueux, les points de l'eau pure sont éloignés à l'infini, la loi du levier est alors inapplicable dans la direction verticale.

En outre, le diagramme aqueux est caractérisé par la particularité suivante : si aux phases solides des sels simples et doubles correspondent les points A, B et C ainsi que les points situés sur les côtés respectifs de la base, les points des cristallohydrates des sels simples et doubles se trouvent au-dessus des points mentionnés (à une hauteur correspondant à la teneur en eau du cristallohydrate).

Il est indispensable de noter l'analogie extérieure certaine entre le diagramme examiné et le diagramme de la figure 125 (page 353); cette analogie réside surtout dans le fait que la projection sur la base des plans d'égale teneur en eau (on les appelle isohydriques) est semblable aux projections isothermi-

ques de la figure 125 (on peut voir sur la figure 149 une section de ce type — section isohydrique h_1).

Lors du refroidissement de la solution non saturée la composition du système ne change pas, et pour cette raison le point du système reste fixe. Avec la diminution de la solubilité, la teneur en eau de la solution saturée augmente, et le champ de cristallisation se déplace vers le point du système. Une fois que la solution est sursaturée, la formation de la phase solide commence. A ce moment, sur le diagramme aqueux, le point du système sera situé sous la surface de cristallisation (le nombre et le caractère des sels déposés dépendront du « volume de cristallisation », où le point de départ sera situé).

Supposons que le système a une composition m; traçons par ce point et par l'arête du prisme correspondant au sel qui se dépose la surface $fbBf_1$ perpendiculaire à la base du prisme (pour plus de clarté une partie de cette surface est hachurée). Si B contenu dans le mélange m se cristallise, l'état de la solution saturée sera représenté, selon la règle des droites de jonction, par le point l_B (l'_B). Si, par contre, H contenu dans la saumure se dépose, sa composition sera représentée par le point l_H (l'_H). Ces deux points caractérisant la composition de la phase liquide après le refroidissement appartiendront bien entendu à la droite de cristallisation de B et H, c'est-à-dire au prolongement de la ligne bn.

A mesure que la quantité d'eau contenue dans la solution initiale diminue, et que par suite le point m s'abaisse, les points l_B et l_H s'abaissent eux aussi. Quand la teneur en eau aura tant diminué que ces points seront situés au-dessous de f, la cristallisation de A commencera en même temps que celle de B (ou de H), et la composition de la solution saturée sera représentée par le point situé sur la « ligne de partage de l'eau » E_1E au-dessous du point f. Pour cette raison, le point du mélange solide commencera à se déplacer de B en A ou, en cas de précipitation du cristallohydrate, de H en A. Au moment où la composition de la solution saturée sera caractérisée par le point E (e), le mélange solide aura la composition s (la composition h en cas de précipitation du cristallohydrate). C'est pourquoi pour que le dépôt de deux sels soit remplacé par le dépôt des trois sels il est nécessaire que la composition de départ du système en cas de cristallisation du sel anhydre corresponde au point m_1 et en cas de cristallisation de l'hydrate au point m_2 (les flèches représentent le processus de changement de composition des phases liquide et solide pour le cas de précipitation du sel anhydre).

2. Solution des sels hétéroioniques (paires réciproques)

L'isotherme de solubilité dans l'eau de quatre sels formant des paires réciproques (voir page 350) est représentée sur la figure 150. Les surfaces $aE_2E'E_1$, $E_2bE_3E''E'$, E_3cE_4E'', $dE_4E''E'E_1$ sont respectivement des champs de cristallisation des sels CM, CN, BN et BM. Les lignes E_2E', E_3E'', E_4E'' et E_1E' sont des lignes de cristallisation simultanée des différents sels ; E_1, E_2, E_3 et E_4 des eutoniques doubles ; E' et E'' des eutoniques triples. Les minuscules désignent également les points dans la projection clinographique (sur la projection horizontale la teneur en eau n'est pas marquée).

Les lignes CN — BN et CM — BM caractérisent les solutions contenant respectivement 100 % d'anion de N et 100 % d'anion de M. Les lignes CM — CN et BM — BN correspondent à 100 % de cation de C et à 100 % de cation de B. C'est pourquoi si la composition de la masse saline mM + nN + bB + cC est donnée, elle sera re-

présentée par le point P (P_1). Si le système comprend des ions de valence différente, on utilise pour l'ion de valence inférieure les grandeurs multiples correspondantes (par exemple, Na_2Cl_2 avec les bivalents, Na_3Cl_3 avec les trivalents, etc.).

Pour que l'on puisse juger de la quantité d'eau dans le système, on construit le diagramme aqueux, en portant sur la verticale la

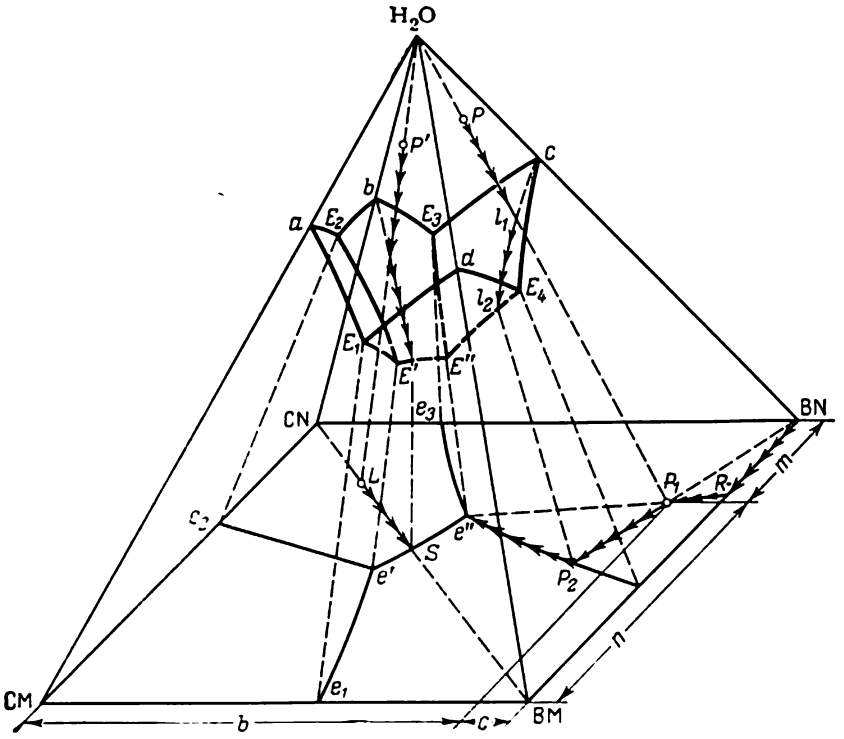


Fig. 150. Isotherme de solubilité dans l'eau de quatre sels formant des paires réciproques (schéma).

teneur en eau, c'est-à-dire que l'on remplace la pyramide par un prisme. En traçant à différentes hauteurs des plans isohydriques et projetant leurs sections par le champ de cristallisation sur la base du prisme, on obtient le graphique représenté sur la figure 151.

Après l'examen du processus analogue pour une solution de trois sels avec ion commun (fig. 145 et 146), le processus de vaporisation isothermique de la solution P' n'exige pas d'interprétation supplémentaire (jusqu'au moment de cristallisation de trois sels). Il convient simplement de noter ce qui suit:

1. Si l'eutonique triple est situé dans le « triangle de la composition », dont les sommets sont des sels compris dans la solution, le processus de cristallisation se terminera dans cet eutonique, c'est-à-dire que la solution sera à ce point saturée d'une manière congruente (pour la solution P_1, le point e'' sur la figure 150). En effet, conformément à la règle des phases $f = 4 - 5 + 2 = 1$ à t = const, on obtiendra $f_{\text{cond}} = 0$, c'est-à-dire que tout est fixé (y compris la concentration de la solution).

2. Si l'eutonique triple est situé en dehors du triangle de la composition, dont les sommets sont des sels compris dans la solution, l'invariabilité de la composition de la phase liquide durant le processus de cristallisation (le système à t = const est invariant) est conditionnée par la dissolution d'un des sels (dans ce cas BM), c'est-à-dire par le processus BM (du dépôt) + CN (de la solution) = = BN (c) + CM (c). Par conséquent, le point eutonique e_1 (voir fig. 151) sera non congruent. On peut distinguer alors trois cas.

a) Le point initial est situé plus loin du sommet BM que la diagonale CM — BN (point P_1, fig. 151). La composition saline de la saumure change le long de la ligne $P_1 - P_2 - e_1$ à mesure que l'eau se vaporise. Au moment où le point e_1 sera atteint, la masse solide aura la composition R. C'est alors que commence le processus envisagé ci-dessus aboutissant à l'apparition du sel CM dans la phase solide; c'est pourquoi le point R se déplacera dans le sens de e_1. Au moment où le point o sera atteint, BM déposé auparavant sera complètement dépensé, et CM et BN continuant à se déposer à partir de la solution restante, la composition du liquide commencera à changer suivant la courbe $e_1 - e_2$ et la composition de la masse solide, le long de la ligne $o - o_1$ (puisqu'il ne s'y trouve que deux sels CM et BN). Une fois que l'eutonique congruent e_2 sera atteint, la précipitation de trois sels (CN, BN et CM) commencera, le système deviendra de nouveau invariant et lorsque, en ce qui concerne la composition de la masse saline, le point o_1 aura atteint le point de départ P_1, tout le mélange sera desséché.

b) Le point de départ est situé plus près du sommet BM que la diagonale CM — BN (point P'_1). A mesure de la vaporisation la composition de la saumure changera suivant la courbe $P'_1 - P'_2 - e_1$ et la composition de la masse saline suivant la ligne [BN] — R' — P'_1. Les points P'_1 et e_1 se trouvant de côtés différents de la diagonale CM — BN, il se déposera tant de sel BM avant le début de la dissolution que la solution disparaîtra avant ce sel, c'est-à-dire que le processus se terminera au point e_1.

c) Le point de départ se trouve sur la diagonale CM — BN (par exemple au point o_1); le processus se terminera au point e_1 avec la disparition simultanée de BM et CN, c'est-à-dire que la masse saline est un mélange de CM et BN.

3. La ligne des eutoniques triples coupe les diagonales du carré, donc les deux eutoniques sont congruents. Lors du refroidissement d'une solution quelconque dont le point figuratif est situé sur cette diagonale, par exemple P' (L) sur la figure 150, la cristallisation du constituant, dans le champ duquel se trouve le point de départ, est suivie de la précipitation du sel « voisin ». Puisque les deux sels sont cristallisés dans la proportion où ils se trouvent dans la solution, le processus se termine à ce point (point S). De cette manière, en S la solution est complètement déshydratée, bien que le système ne soit pas invariant ($f = 4 - 4 + 2 = 2$ et à $t = \text{const}$ $f_{\text{cond}} = 1$).

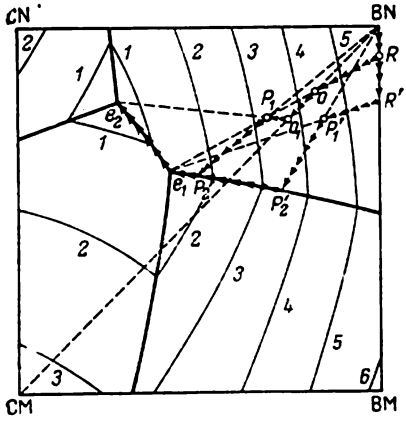


Fig. 151. Projection de l'isotherme de solubilité dans l'eau de quatre sels formant des paires réciproques (schéma).

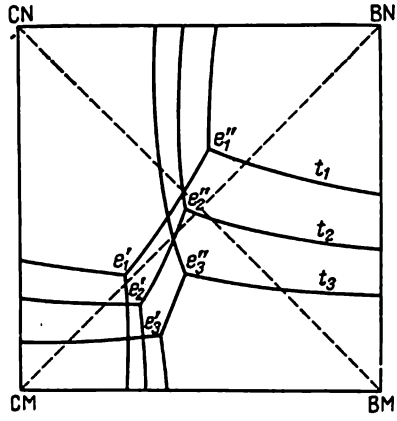


Fig. 152. Projection des isothermes de solubilité dans l'eau de quatre sels formant des paires réciproques (schéma).

4. Lors de la variation de température la concentration de la solution saturée change, c'est pourquoi la position des courbes sur la projection horizontale (fig. 152) et la dimension des champs de cristallisation changent aussi. La solution saturée peut donc se trouver dans un champ saturé en un autre sel, et l'eutonique triple qui était congruent peut devenir non congruent et vice versa. Tout ceci permet d'indiquer la voie concrète de variation de la température pour la précipitation de tel ou tel sel.

CHAPITRE XII

ACTIVITÉS

§ 1. NOTIONS ET DÉFINITIONS FONDAMENTALES

Dans les solutions non idéales, la concentration cesse d'être la grandeur caractérisant la solution d'une manière univoque. Les différentes corrections permettant de tenir compte quantitativement des facteurs qui distinguent la solution réelle de la solution idéale ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants, et si on parvient à ces résultats, c'est au prix de grandes complications qui rendent la pratique difficile.

Comme nous l'avons déjà mentionné, pour le cas des systèmes réels, la pression devra être remplacée par la fugacité et la concentration par l'activité. C'est l'activité et non la concentration stœchiométrique qui est la mesure de l'action réelle d'un corps dans les solutions quel que soit l'équilibre établi, y compris les processus chimiques et électrochimiques, la répartition entre les phases, etc. Il est important de constater que la possibilité de remplacer la concentration par l'activité et la pression par la fugacité n'existe que dans les équations qui caractérisent l'équilibre. La loi de distribution prendra alors pour n'importe quel système la forme:

$$a_2'/a_2'' = \text{const}$$

car on n'a plus besoin des exposants tenant compte de la non-idéalité des solutions [équation (XI.4)].

Par analogie avec la fugacité, l'activité pourra être appelée concentration effective, à laquelle la solution idéale acquiert les propriétés thermodynamiques de la solution réelle donnée. En introduisant l'activité, on prend en considération, d'une manière purement formelle, l'interaction des molécules du solvant, l'effet d'hydratation, l'attraction électrostatique entre les ions (dans le cas d'une solution d'électrolytes), en somme, tout ce qui distingue la solution réelle de la solution idéale et ce qui, à strictement parler, ne peut être actuellement pris en compte du point de vue quantitatif.

Il est tout à fait naturel que la nécessité de remplacer la concentration par l'activité pour les électrolytes surgisse à des concentrations plus petites que pour les non-électrolytes. Il est également con-

nu que toutes les expressions où entre la concentration conformément à la théorie de la dissociation électrolytique ne sont pas valables pour les électrolytes forts (anomalies dans la pression osmotique, la conductibilité électrique, la f.é.m.). Lorsqu'on remplace la concentration par des activités, ces anomalies peuvent être négligées.

Le rapport de l'activité du constituant de la solution à sa concentration porte le nom de *coefficient d'activité*. Conformément aux différentes expressions de la concentration de la solution, on écrit les coefficients d'activité comme suit:

$$\gamma_i = a_i/m_i, \quad \gamma_i' = a_i/c_i, \quad \gamma_i'' = a_i/N_i \qquad \text{(XII.1)}$$

On peut trouver la liaison entre ces coefficients à partir de la relation entre m_i, c_i et N_i. Pour les solutions diluées ces coefficients sont égaux ou presque égaux l'un à l'autre. Ainsi donc, pour l'électrolyte monovalent la différence entre γ_i' et γ_i'' jusqu'à $c_i = 0{,}1$ M ne dépasse pas 0,3 %, jusqu'à $c_i = 1$ M elle constitue 1,7 %. C'est pourquoi par la suite on met toujours en jeu la grandeur γ_i, bien que, à strictement parler, l'équation (XII.25) comprenne γ_i' et les équations (XII.27 à 32) γ_i''.

L'activité de l'électrolyte est déterminée par le produit de l'activité de ses ions. Etant donné que lorsqu'a lieu la dilution infinie, l'activité de chacun des ions devient identique à sa concentration stœchiométrique, en supposant que la dissociation est totale et en expliquant de cette manière les anomalies des solutions uniquement par les forces qui agissent en elles, on pourra étendre ce principe à toute solution.

En qualité d'état standard, il est commode d'adopter l'état auquel (pour le cas d'électrolyte binaire) $a_+a_- = 1$. Alors pour l'électrolyte dont la molécule se décompose en ν ions (ν_+ positifs et ν_- négatifs), l'activité sera définie par l'équation

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \qquad \text{(XII.2)}$$

Etant donné que l'obtention des ions du même signe sous forme isolée est exclue et que dans les solutions concentrées $a_+ \neq a_-$, la détermination directe des activités des ions séparés est impossible. C'est pourquoi il est indiqué d'introduire la notion d'activité géométrique moyenne des ions

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \sqrt[\nu]{a} \qquad \text{(XII.3)}$$

où

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

Le coefficient d'activité de l'électrolyte est défini par la grandeur

$$\gamma_\pm = a_\pm/m_\pm \qquad \text{(XII.4)}$$

qui dans le cas limite d'une solution infiniment diluée coïncide avec le degré apparent de dissociation α (fig. 153).

En combinant l'équation (XII.3) avec (XII.4), on aura

$$a = (m_{\pm}\gamma_{\pm})^{\nu} \qquad \text{(XII.5)}$$

Précisément de même que $(f/P)_{P\to 0} \to 1$, le rapport de l'activité à la concentration tend, lors de la diminution de cette dernière,

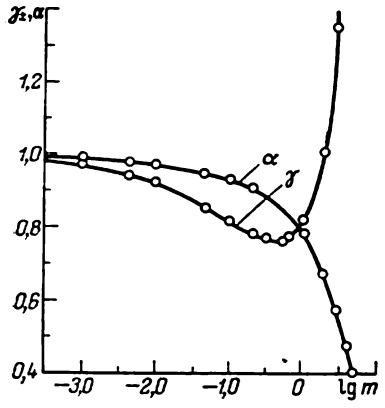


Fig. 153. Variation du degré apparent de dissociation et du coefficient d'activité de HCl à $t = 25$ en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique.

vers l'unité; dans la solution infiniment diluée les activités coïncident avec les concentrations.

Conformément à la définition de l'activité

$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_i^{\circ}(P, T)$$

ou

$$\bar{G}_i = RT \ln a_i + \text{const} = RT \ln \gamma_i + RT \ln m_i + \text{const} \qquad \text{(XII.6)}$$

Le coefficient d'activité, dont l'expression a déjà été donnée (page 264) pour le cas de la solution idéale, correspond conformément à (XII.6) au travail supplémentaire qu'il aurait fallu dépenser à P, T = const pour surmonter la force d'interaction lors du transfert d'une mole du constituant de la solution idéale à la solution réelle de même concentration. Plus la dilution de la solution sera grande, plus ce travail sera petit; pour le cas d'une solution idéale il se réduit à zéro conformément à l'équation (VIII.43). Au contraire, dans les solutions concentrées le travail dépensé lors de la dilution pour surmonter l'attraction entre les particules séparées, surtout si ces particules portent une charge, devient si important que le coefficient d'activité dépasse l'unité (voir fig. 153), et l'activité (la concentration effective) devient supérieure à la concentration réelle.

Le minimum sur l'isotherme $\gamma_{\pm} = \varphi(m)$ (voir fig. 153) est typique (pour certains corps il se trouve dans le domaine de très grandes concentrations). C'est pourquoi on peut admettre que pour

les électrolytes-analogues les grandeurs $(\gamma_\pm)_{min}$ représentent le système de grandeurs. Sur un exemple, ceci est confirmé par la figure 154. Bien que l'ensemble de données soit très pauvre, le dessin montre clairement la périodicité de $(\gamma_\pm)_{min}$ et le fait que, conformément à la charge du cation, les points sont groupés autour de trois

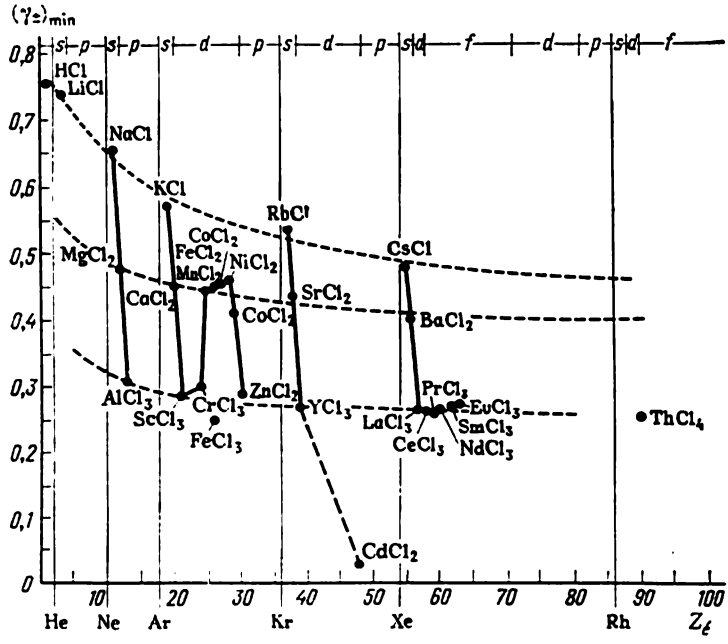


Fig. 154. Variation du coefficient d'activité des solutions aqueuses de chlorures ECl_n à 25 °C au point de minimum sur les courbes $\gamma_\pm = \varphi(m)$ en fonction du numéro d'ordre de l'élément $Z_é$.

courbes descendantes, l'accroissement de Z influant de façon essentielle sur le rythme de chute de la grandeur envisagée pour ECl, de façon moins sensible pour ECl_2 et presque ne se faisant pas sentir pour ECl_3.

Conformément à (XII.6) l'activité est une grandeur relative. Sa valeur peut être calculée avec une précision à la constante indépendante de la concentration près qui est égale à l'énergie molaire partielle de Gibbs du constituant de la solution à l'état standard.

Par conséquent, la différence entre l'énergie molaire partielle de Gibbs dans l'état auquel correspond l'activité a_i et l'énergie à l'état standard quand $a_i = 1$ s'exprime par l'équation

$$\overline{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i \qquad \text{(XII.7)}$$

Si pour la recherche des propriétés des gaz réels il faut avoir recours au calcul de la fugacité, il faudra calculer les activités pour le cas de solutions non idéales. En mettant en lumière les relations existant entre l'activité, d'un côté, et la température, la pression et la concentration, de l'autre, on arrive à appliquer les régularités thermodynamiques aux solutions réelles.

Il est évident que l'activité du constituant considéré doit se rapporter, dans chaque cas, au même état standard, dont le choix est déterminé par des considérations de commodité.

Pour le solvant, on adopte généralement en qualité d'état standard l'état du solvant pur, c'est-à-dire que l'on suppose que

$$a_1^\circ = N_1^\circ = 1$$

En qualité d'état standard du soluté (pour ce dernier la notion d'activité est particulièrement importante) il est rationnel de choisir l'état dans la solution infiniment diluée, quand l'activité du corps devient égale à la concentration

$$a_2^\circ = a_2^\star = m_2^\star$$

(ici, comme partout plus bas, l'indice $\star$ se rapporte à la concentration infiniment petite). Ainsi, l'état standard du solvant et du soluté sera leur état dans la solution infiniment diluée, où les activités sont égales aux concentrations.

Si l'activité d'un des constituants de la solution, plus précisément la dépendance de l'activité par rapport à la concentration, est connue, l'activité du deuxième constituant (pour le cas de solution binaire) est définie à partir de l'équation (VIII.47) qui, conformément à (XII.7), prendra la forme

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$$

ou

$$d \ln a_2 = (-N_1/N_2)\, d \ln a_1 = (-55{,}51/m)\, d \ln a_1 \qquad \text{(XII.8)}$$

ou bien conformément à (XII.1)

$$N_1 d \ln \gamma_1 + N_2 d \ln \gamma_2 = 0 \qquad \text{(XII.9)}$$

La variation de l'activité du constituant de la solution en fonction de la pression est exprimée par l'équation

$$(\partial \ln a_i/\partial P)_{T,N} = \overline{V}_i/RT \qquad \text{(XII.10)}$$

qui se confond avec (VIII.7).

La variation de l'activité en fonction de la température est définie par l'équation

$$(\partial \ln a_i/\partial T)_{P,N} = (H_i^\circ - \overline{H}_i)/RT^2 \qquad \text{(XII.11)}$$

coïncidant avec (VIII.8).

§ 2. MÉTHODES DE CALCUL DES ACTIVITÉS

Les méthodes de calcul de l'activité s'appuient sur le fait que les équations valables pour toutes les solutions sont extrapolées pour la dilution infinie, et les activités peuvent alors être remplacées dans ces équations par les grandeurs susceptibles d'être mesurées directement (concentration, pression de la vapeur saturante, etc.).

Une telle extrapolation donne la possibilité de trouver les différents coefficients à l'aide desquels on pourra calculer les activités à partir des données expérimentales lors du passage inverse aux concentrations finies.

Outre ce moyen qui ne fait appel à aucune hypothèse, le calcul de l'activité (du coefficient d'activité) est possible à l'aide de la grandeur $\Delta G = RT \ln \gamma$ correspondant au travail de transfert d'une mole de soluté d'une solution idéale dans une solution non idéale, la concentration étant constante. Pour le calcul théorique de ΔG, il convient d'introduire une hypothèse concernant la nature et l'action des forces entraînant l'écart de la solution par rapport à l'état idéal. Ce calcul a pu être réalisé seulement pour les solutions d'électrolytes très diluées (une brève description en sera donnée ci-dessous).

1. Non-électrolytes

Calcul d'après la loi de distribution

Pour la distribution équilibrée d'un corps quelconque entre deux solvants non miscibles avec lesquels ce corps forme une solution réelle, l'équation (XI.3) prendra la forme $a_2' = K \cdot a_2''$. Si la relation entre a_2 et N_2 est connue pour une des solutions, on pourra calculer la même relation pour une solution conjuguée.

La constante de distribution K est déterminée à partir des conditions limites: comme pour la dilution infinie $a_2^\star = N_2^\star$, alors

$$K = (a_2')^\star/(a_2'')^\star = (N_2')^\star/(N_2'')^\star$$

Exemple 1. La distribution de $HgCl_2$ entre l'eau et le benzène à 25 °C est caractérisée par les données suivantes:

$c_{HgCl_2}^{C_6H_6}$	$0{,}0_3155$	$0{,}0_3310$	$0{,}0_3618$	0,00524	0,01222	0,0210
$m_{HgCl_2}^{H_2O}$	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,1578	0,2866

Calculer l'activité du sel dans une solution aqueuse où $m = 0{,}2866$ et la comparer avec la concentration de la solution.

Solution. En admettant pour les solutions diluées $a_{HgCl_2}^{H_2O} = m$, on trouve la constante de distribution en divisant m par c:

$$m/c = 0{,}001845 : 0{,}0_3155 = 11{,}90$$

Puisque la constante de distribution caractérise l'équilibre, on remplace à de grandes concentrations la relation m/c par $a^{H_2O}_{HgCl_2}/a^{C_6H_6}_{HgCl_2}$. En considérant que $a^{H_2O}_{HgCl_2} = Ka^{C_6H_6}_{HgCl_2}$ (où $K = 11{,}90$), on aura $a^{H_2O}_{m=0{,}2866} = 11{,}90 \cdot 0{,}0210 = 0{,}250$, ce qui diffère de 12,8 % de la valeur de la concentration.

Calcul d'après la pression de la vapeur

Si une des phases est un gaz, c'est-à-dire si l'on étudie l'équilibre dans le système liquide — vapeur, l'équation $a'_2 = Ka''_2$ prendra la forme $a_2 = Ka^g_2$ (où a_2 est l'activité du soluté dans la solution).

Dans la solution diluée $a^{\star}_2 = (N^l_2)^{\star}$ et $a^g_2 = P_2$, c'est pourquoi la dépendance $a'_2 = Ka''_2$ prendra, conformément à (VIII.51), la forme $N^l_2 = K'P_2$, où la valeur de la constante est extrapolée pour la dilution infinie. Après avoir construit d'après les données expérimentales

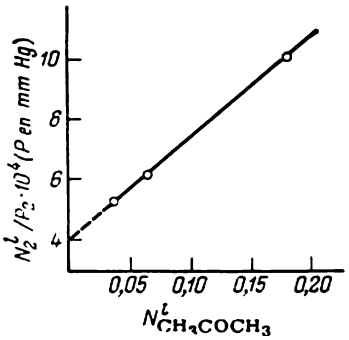


Fig. 155. Détermination de l'activité d'après la relation entre la pression de la vapeur et la composition de la solution (l'indice « 2 » se rapporte à CH_3COCH_3). (Voir l'exemple 2.)

le diagramme dans les coordonnées $N^l_2/P_2 = \varphi(N^l_2)$ et prolongé la droite jusqu'à $N^l_2 = 0$ (fig. 155), on aura à son point d'intersection avec l'axe d'ordonnées la grandeur K, car lors de la dilution infinie l'activité est égale à la concentration et $K = K'$. Après avoir multiplié K, conformément à l'équation $a^l_2 = Ka^g_2$, par la pression partielle de la vapeur du soluté pour ses différentes concentrations dans la solution, on trouve $a^g_2 = \varphi(N^l_2)$.

Conformément à l'hypothèse que le comportement du solvant dans la phase gazeuse obéit à l'équation (VIII.45), son activité est déterminée à partir du rapport de la pression partielle à la pression de la vapeur saturante du solvant pur, c'est-à-dire à l'aide de l'équation $a_1 = P_1/P^{\circ}_1$. Cette méthode de détermination de a_1 est particulièrement commode pour les cas où le solvant a une pression mesurable de la vapeur.

Exemple 2. En s'appuyant sur les données présentées dans ([D5], 5, 449), calculer les activités des constituants de la solution d'acétone dans le sulfure de carbone pour différentes concentrations.

Solution. En prenant en qualité de soluté l'acétone et en considérant les vapeurs de cette dernière comme un gaz parfait, on remplace a_2 par la grandeur N_2. Après avoir calculé la relation $N_2^1/P_2 = K'$ pour différentes valeurs de N_2^1, on construit le diagramme dans les coordonnées $K' = \varphi(N_2^1)$ (fig. 155); ensuite en extrapolant K' pour la dilution infinie, on trouve $(K')^* = K = 0{,}0004$. Puis à partir de l'équation $a_2^1/a_2^\Sigma = a_2^1/P_2 = K = 0{,}0004$, on calcule l'activité de l'acétone pour différentes concentrations.

On pose l'activité du sulfure de carbone comme égale au rapport de sa pression partielle (pour la concentration donnée) à la pression de vapeur du solvant pur.

Ci-dessous on propose les résultats du calcul:

$N_{CS_2} \cdot 100$	P_{CS_2}, mm Hg	$P_{CH_3COCH_3}$, mm Hg
0	0	343,8
6,24	110,7	331,0
7,11	123,1	328,7
19,91	271,9	290,6
27,61	323,3	275,2
35,02	358,3	263,9
44,74	390,4	250,2
49,74	404,1	242,1
61,24	426,9	227,0
67,13	438,0	217
71,97	447,5	207,1
82,80	464,9	180,2
93,50	491,9	109,4
96,20	500,8	73,4
100	512,3	0

Ces résultats montrent que la volatilité de CS_2 pour toutes les concentrations est supérieure à celle de CH_3COCH_3. Pour les deux constituants elle est plus grande que pour le cas où ils conservent dans la solution donnée les propriétés qu'ils auraient dans une solution idéale ou infiniment diluée (ce que l'on peut également voir en se référant à la figure 79, page 272).

Détermination de a_1 d'après a_2 et de a_2 d'après a_1

Intégrant l'équation (XII.9) dans les limites entre $N_2 = 0$ et une certaine concentration N_2, on aura

$$\lg \frac{a_1}{N_1} = -\int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d \lg \frac{a_2}{N_2} \qquad \text{(XII.12)}$$

car $(a_1/N_1)_{N_2=0} = 1$. Cette équation est résolue par l'intégration graphique d'après la relation $a_2 = \varphi(N_2)$ (fig. 156).

L'équation permettant de calculer a_2 d'après a_1 coïncide avec (XII.12) et ne s'en distingue que par les indices; toutefois les calculs

aboutissent à des résultats inexacts : si lors du calcul de a_1 d'après a_2 la courbe $\lg \gamma_2 = \varphi (\lg \gamma_1)$ est extrapolée à l'origine des coordonnées (fig. 156), lors du calcul de a_2 (d'après a_1) la courbe se rapproche asymptotiquement de l'axe vertical (car à mesure de la dilution, c'est-à-dire de l'augmentation de la relation N_1/N_2 jusqu'à ∞, la grandeur $\lg a_1/N_1$ diminue jusqu'à zéro) ; ceci introduit une erreur

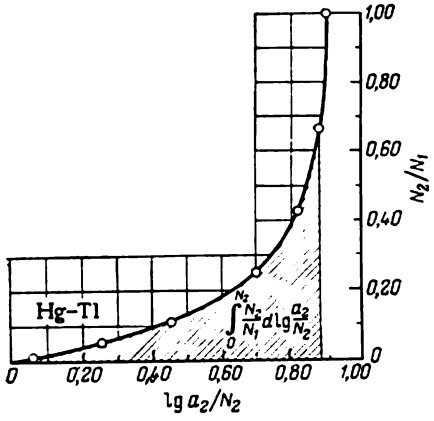


Fig. 156. Détermination de l'activité du solvant d'après la relation entre l'activité du soluté et la concentration.

Amalgame de Tl, $t = 25$. (Voir l'exemple 3.)

importante dans l'intégration graphique. C'est pourquoi on a proposé une méthode artificielle, à savoir la construction du diagramme d'une fonction conventionnellement choisie de a_1, qui à mesure de la dilution se rapproche de zéro [A27].

Si le solvant est volatil, le calcul se fait à l'aide du diagramme construit à l'aide de l'équation

$$\int_{a_2'}^{a_2''} d \ln a_2 = - \int_{P_2'}^{P_1''} \frac{N_1}{N_2} d \ln \frac{P_1}{P_1^\circ} \qquad \text{(XII.13)}$$

Exemple 3. Calculer l'activité du mercure dans les amalgames de thallium à 25 °C, si l'activité du thallium dans les amalgames de différente concentration a les valeurs suivantes à cette température :

N_2	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a_2	0,0115	0,090	0,284	0,996	1,98	3,03	3,99

Solution. On effectue le calcul d'après l'équation (XII.12), pour ce faire, on évalue les valeurs de N_2/N_1 et $\lg a_2/N_2$, et ensuite en vertu de ces données, on construit le diagramme dans les coordonnées $N_2/N_1 = \varphi (\lg a_2/N_2)$ (voir fig. 156).

L'aire comprise entre la courbe, l'axe d'abscisses et l'ordonnée correspondante correspond à la valeur de a_1/N_1. Les calculs intermédiaires et le résultat définitif sont donnés ci-dessous :

N_2/N_1	0,0101	0,0526	0,111	0,250	0,429	0,666	1,000
$\lg a_2/N_2$	0,061	0,255	0,453	0,697	0,820	0,879	0,902
$-\lg a_1/N_1$	0,0005	0,0065	0,0220	0,0635	0,103	0,134	0,151
a_1	0,989	0,936	0,855	0,691	0,552	0,441	0,353

Calcul d'après la baisse de la température de solidification

Après avoir divisé l'équation (XII.8) par dT, on aura

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = -\frac{N_1}{N_2}\frac{d \ln a_1}{dT} = -\frac{N_1}{N_2}\frac{\Delta H_{fus}}{RT^2}$$

et pour les solutions aqueuses

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = -\frac{55{,}51}{m}\frac{\Delta H_{fus}}{RT^2}$$

Comme pour les solutions aqueuses diluées $RT^2 : 55{,}51 \Delta H_{fus} = 1{,}858$ (page 280), cette relation prendra la forme

$$d \ln a_2 = \frac{d(T^\circ - T)}{1{,}858m} = \frac{d\vartheta}{1{,}858m} \qquad \text{(XII.14)}$$

Dans l'équation (XII.14) $d\vartheta = d(T^\circ - T)$, où T° et T sont respectivement égaux aux températures de solidification du solvant pur et de la solution. Pour rendre l'intégration plus commode, on introduit [A27] la grandeur

$$j = 1 - \vartheta/1{,}858m \qquad \text{(XII.15)}$$

On procède à la dérivation de l'équation (XII.15). Après transformation * et intégration la relation obtenue donne en combinaison avec (XII.14)

$$-\ln \frac{a_2}{m} = \int_0^m j\, d \ln m + j \qquad \text{(XII.16)}$$

L'équation (XII.16) est assez exacte jusqu'à $m = 5$, l'intégrale est prise d'après le diagramme $j/m = \varphi(m)$ (fig. 157).

Pour les solutions fortement diluées, on pourra considérer la relation j/m comme approximativement constante ; en même temps l'équation (XII.16) se transforme en

$$\ln (a_2/m) = -2j \qquad \text{(XII.17)}$$

---

* En effet, après avoir écrit (XII.15) sous la forme

$$-j = \vartheta/1{,}858m - 1$$

on trouvera que

$$-dj = d\vartheta/1{,}858m - \vartheta\, dm/1{,}858m^2$$

ou

$$d\vartheta/1{,}858m = (\vartheta/1{,}858m)\, d \ln m - dj = (1 - j)\, d \ln m - dj$$

ou

$$d \ln a_2 = d \ln m - j\, d \ln m - dj$$

Le calcul de l'activité d'après l'élévation de la température d'ébullition peut se faire de manière analogue, mais avec une moindre précision.

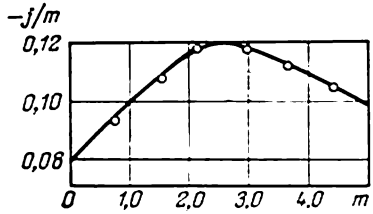


Fig. 157. Détermination de l'activité du soluté d'après la baisse de la température de solidification de la solution.
Solution aqueuse du sucre de canne. (Voir l'exemple 4.)

Exemple 4. En s'aidant des valeurs de l'abaissement de la température de solidification des solutions aqueuses du sucre de canne données ci-dessous calculer les coefficients d'activité du sucre pour les concentrations indiquées:

m	0,800	1,574	2,114	2,922	3,572	4,384
ϑ	1,60	3,42	4,91	7,31	9,32	11,98

Solution. Calculer tout d'abord les valeurs de j d'après (XII.15). Ensuite, déterminer la relation j/m et, conformément à (XII.16), construire le diagramme dans les coordonnées $j/m = \varphi(m)$ (voir fig. 157). Calculer d'après ce diagramme $\int_0^m j\, d \ln m$, et ensuite $\lg \gamma_2$ et $\gamma_2 = a_2/m$.

Les résultats de tous les calculs intermédiaires et les résultats définitifs sont donnés ci-dessous:

m	0,800	1,574	2,114	2,922	3,572	4,384
$-j$	0,076	0,169	0,250	0,346	0,404	0,469
$-j/m$	0,095	0,107	0,118	0,118	0,113	0,107
$\int_0^m j\, d \ln m$	0,070	0,147	0,210	0,304	0,353	0,444
$\lg \gamma_2$	0,0647	0,137	0,200	0,282	0,329	0,397
γ_2	1,161	1,357	1,585	1,915	2,133	2,495

2. Electrolytes

L'activité et les coefficients d'activité des électrolytes sont calculés par les mêmes méthodes que pour les non-électrolytes. Ci-dessous, nous passons brièvement en revue toutes les méthodes, sauf le calcul d'après le changement de solubilité d'un sel en présence d'autres sels, qui est exposé à la page 414, et de la méthode de la f.é.m.

traitée au chapitre XIV à l'occasion du calcul de l'équilibre dans les systèmes électrochimiques (page 521).

La définition de l'activité d'après le coefficient de distribution est mise en jeu pour le cas de la distribution de l'électrolyte entre deux liquides, dans l'un desquels les corps ne dissocient pas. Le calcul de l'activité d'après la pression de vapeur du corps dissous est limité par un petit nombre de cas où les molécules de l'électrolyte ont une volatilité importante (parmi ces composés on peut citer, par exemple, les hydracides halogénés).

Dans les deux cas, si l'on dispose de données expérimentales [dans le premier cas $c_2 = \varphi(c_1)$, dans le second $P = \varphi(m)$], le calcul est réalisable si l'extrapolation pour la dilution infinie est possible, car on obtient alors (pour l'électrolyte uni-univalent) :

$$\sqrt{c_2}/c_1 = K'\gamma_1 \quad \text{et} \quad a_\pm/m = \sqrt{a_2}/m = \sqrt{P}/m = K\gamma$$

dont les coefficients de proportionnalité sont égaux à $\sqrt{c_2}/c_1$ et $\sqrt{P}/m$ (à $m = m^\star$, quand $\gamma = 1$).

Il est plus rationnel de déterminer l'activité d'après la pression de la vapeur saturante du solvant pour des solutions concentrées, car pour des solutions diluées cette méthode donne des résultats dont la précision est moins bonne, surtout en comparaison avec la méthode de calcul très efficace consistant à utiliser l'abaissement de la température de solidification des solutions.

Pour les électrolytes cette dernière méthode peut être modifiée de la manière suivante. Conformément à (XII.4) l'équation (XII.14) prendra la forme

$$d \ln \gamma_\pm = dT/1{,}858m - d \ln m \qquad \text{(XII.18)}$$

Pour l'intégration de l'équation (XII.18), on a introduit [A27] la fonction empirique

$$j = (a/1{,}858\nu)\, m^b \qquad \text{(XII.19)}$$

qui donne une valeur déterminée lors de l'extrapolation pour une dilution infinie. On détermine les coefficients (XII.19) en se référant au diagramme

$$\lg (1{,}858\nu - \vartheta/m) = \varphi(\lg m)$$

[où ϑ est l'abaissement de la température de solidification (fig. 158)], puisqu'en combinant (XII.15) écrite pour l'électrolyte avec (XII.19), on obtient

$$1{,}858\nu - \vartheta/m = am^b$$

La combinaison de (XII.16) écrite sous forme différentielle avec (XII.19) donne *

$$\lg \gamma_{\pm} = -a\,(1 + b)\, m^b/4{,}279\nu b \qquad \text{(XII.20)}$$

ou bien pour l'électrolyte considéré

$$\lg \gamma_{\pm} = -Km^b \qquad \text{(XII.21)}$$

où

$$K = a\,(1 + b)/4{,}279\nu b$$

Les résultats du calcul sont exacts jusqu'à $m = 0{,}01$ à $0{,}05$ dans un intervalle de température de $\pm$ 15°, quand $a_2 \neq \varphi\,(T)$.

L'*Appendice 10* donne les valeurs des coefficients d'activité d'un certain nombre d'électrolytes dans des solutions aqueuses

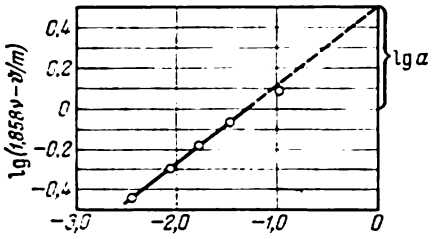


Fig. 158. Détermination de l'activité du soluté d'après la baisse de la température de solidification de la solution de l'électrolyte.
Solution aqueuse de Na_2SO_4. (Voir l'exemple 5.)

à 25° C. Les tableaux des valeurs de γ (embrassant aussi les fortes concentrations) sont exposés en [B12].

En développant en série, on aura (pour $b = 0{,}5$)

$$\gamma_{\pm} = 1 - \frac{3a}{1{,}858\nu}\sqrt{m} + \frac{1}{2}\left(\frac{3a\sqrt{m}}{1{,}858\nu}\right)^2 + \ldots$$

En négligeant, pour les solutions fortement diluées, tous les termes du développement, à l'exception des deux premiers, on trouvera conformément à (XII.19)

$$\gamma = 1 - 3j \qquad \text{(XII.22)}$$

Pour le calcul du coefficient d'activité dans des solutions concentrées, où on ne peut plus négliger la chaleur de dilution et sa variation en fonction de la température, il est indispensable de connaître les chaleurs et les enthalpies molaires partielles.

Les calculs montrent que pour les électrolytes uni-univalents $b \approx 0{,}5$, c'est-à-dire

$$j = a\sqrt{m}/1{,}858\nu \qquad \text{(XII.23)}$$

* En effet, $d \ln \gamma = j d \ln m - dj = (a/1{,}858\nu)\cdot m^{b-1}\, dm - (a/1{,}858\nu)\, d \times (m^b)$, c'est pourquoi $\ln \gamma = -(a/1{,}858\nu)\,(m^b/b) - (a/1{,}858\nu)\, m^b$ (car la constante d'intégration est égale à zéro); il résulte de la dernière équation que $\ln \gamma = -(a/1{,}858\nu)\,(1/b + 1)\, m^b$.

et conformément aux équations (XII.20) et (XII.22)

$$\ln \gamma_{\pm} = -3a\sqrt{m}/1{,}858\nu = -3j \qquad \text{(XII.24)}$$

Exemple 5. Les solutions aqueuses de Na_2SO_4 ont les températures de solidification suivantes:

m	0,0035272	0,0086030	0,016155	0,032064	1,10338
$-t_{cong}$	0,018382	0,043557	0,079371	0,15160	0,45022

Calculer les coefficients d'activité de Na_2SO_4 pour $m = 0{,}001$; 0,002; 0,005 et 0,01.

Solution. Pour trouver les coefficients a et b faisant partie de (XII.20), on construit, conformément à (XII.19), le diagramme dans les coordonnées

$$\lg (1{,}858\nu - \vartheta/m) = \varphi (\lg m)$$

(voir fig. 158, page 410). D'après le diagramme, on trouve $b = 0{,}3846$ et $a = \text{anti}\lg 0{,}50 \approx 3{,}16$.

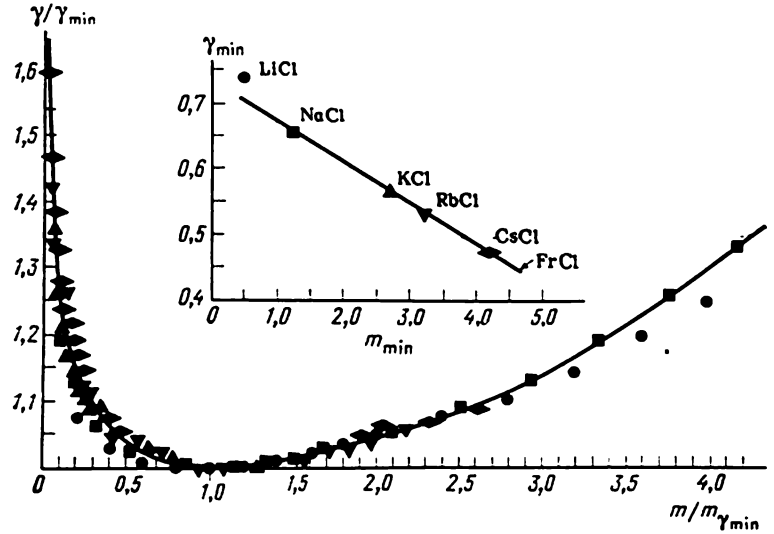


Fig. 159. Coefficient d'activité des solutions aqueuses de chlorures des métaux alcalins en fonction de leur concentration molaire à 25 °C dans le système de coordonnées réduit.

Par conséquent, l'équation (XII.20) a la forme:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{3{,}16\,(1+0{,}3846)}{4{,}279\cdot 3\cdot 0{,}3846}\, m^{0{,}3846} = -0{,}889 m^{0{,}3846}$$

En portant dans cette dernière équation les valeurs de m données dans l'énoncé de l'exemple on aura

m	0,001	0,002	0,005	0,01
$\gamma_{\pm}$	0,87	0,83	0,76	0,69

Pour l'estimation approchée du coefficient d'activité on peut se servir également de la méthode de similitude (des paramètres sans dimensions). Le passage de la relation $\gamma = \varphi(m)$ à la relation $\frac{\gamma}{\gamma_{min}} = \varphi\left(\frac{m}{m_{\gamma_{min}}}\right)$ conduit au rapprochement des courbes et pour des systèmes comprenant les corps-analogues, à leur fusion. Un exemple est montré par la figure 159. Dans le champ du dessin on a également représenté la relation $\gamma_{min} = \varphi(m_{\gamma_{min}})$ pour les mêmes corps [elle correspond à la deuxième méthode de calcul comparatif (B31)]. Les relations de ce type peuvent être utiles pour la prévision des propriétés des systèmes peu étudiés ou non étudiés. Admettons que dans la série des solutions aqueuses de chlorures des métaux alcalins γ_{min} et $m_{\gamma_{min}}$ sont en première approximation une fonction linéaire du rayon du cation et établissons que pour la solution de FrCl la grandeur $m_{\gamma_{min}} \approx 4{,}7$ et $\gamma_{min} \approx 0{,}45$, d'où il est facile de trouver la relation $\gamma = \varphi(m)$ pour cette solution à l'aide de la figure 159, sans disposer de quelques données expérimentales.

Règle de la force ionique

Contrairement à la température, le changement de concentration influe considérablement sur les valeurs des coefficients d'activité. Pour les électrolytes faibles, on peut prendre $\gamma_i = \alpha_i$ et de cette manière lier la diminution des coefficients d'activité lors de l'augmentation de la concentration à la baisse du degré de dissociation. Pour des concentrations importantes, et s'il s'agit des électrolytes forts, pour toutes les concentrations, une telle explication n'est pas du tout satisfaisante (tout ceci est illustré par la figure 153, page 400).

La solution du problème doit être recherchée dans la nature électrique de l'interaction des ions; les écarts s'expliquent non pas par la dissociation incomplète, mais par les effets électrostatiques.

On a proposé la relation empirique reliant le coefficient d'activité à la concentration des ions d'espèce donnée, à leur valence et à la perméabilité diélectrique du solvant:

$$-\lg \gamma_i = \frac{26 z_i \sqrt[3]{c_i}}{D} \qquad \text{(XII.25)}$$

Un peu plus tard on est parvenu à établir la loi connue sous le nom de *règle de la force ionique*, qui est particulièrement importante pour l'étude des mélanges d'électrolytes. Conformément à cette règle, *le coefficient d'activité de l'électrolyte fort considéré est identique dans toutes les solutions de force ionique égale*; on entend par *force ionique* μ la demi-somme des produits des molalités de tous

les ions par le carré de leur valence*, c'est-à-dire la grandeur

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m z_i^2 \qquad \text{(XII.26)}$$

De la règle de la force ionique il découle que dans une solution d'électrolytes forts dont le type de valence est identique, le coefficient d'activité de chacun d'eux ne dépend que de la concentration générale.

Il est à souligner que cette régularité est, à proprement parler, applicable uniquement aux solutions infiniment diluées, et son application pratique est limitée par les solutions diluées (jusqu'à $\sim 0{,}2$ n).

Les coefficients d'activité de certains ions pourraient être calculés d'après le coefficient d'activité du sel, si le coefficient d'activité du second ion était connu. Pour le calcul, on suppose généralement que les coefficients d'activité des ions Cl^- et K^+, qui ont une mobilité à peu près identique, sont égaux (pour $m = 0{,}01$ $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = 0{,}922$). Alors, en supposant que le coefficient d'activité d'un ion séparé dépend uniquement de la force ionique de la solution, on pourra, en passant d'un électrolyte à l'autre (à ion commun), calculer les coefficients d'activité des ions séparés. Etant donné que les données de départ ont un certain caractère arbitraire et qu'il est impossible d'étendre la règle de la force ionique à toutes les concentrations, un tel calcul ne peut donner de résultats exacts, bien que dans des buts pratiques, il soit bien commode de considérer les coefficients d'activité des ions de valence identique comme approximativement égaux, si les forces ioniques des solutions sont les mêmes.

Les valeurs généralisées des coefficients d'activité sont présentées ci-dessous :

μ	0,001	0,01	0,02	0,05	0,10
γ des ions monovalents	0,98	0,92	0,89	0,85	0,80
des ions bivalents	0,77	0,58	0,50	0,40	0,30

Coefficients d'activité dans des mélanges d'électrolytes et solubilité

Puisque l'activité du sel solide est égale à son activité dans une solution saturée, et puisque cette dernière est constante à P, $T =$ = const, il résulte de (XII.4) que le coefficient d'activité du sel doit varier d'une manière inversement proportionnelle à la molalité moyenne de ses ions. Si, à partir de données concernant la solubilité du sel étudié en présence d'autres sels, on construit un diagramme

* Parfois on entend par force ionique la grandeur $\sum m z_i^2$.

dans les coordonnées $m_{\pm}^{-1} - \varphi(\sqrt{\mu})$ (fig. 160), alors, par extrapolation de la courbe jusqu'à l'intersection avec l'axe d'ordonnées, il sera facile de calculer la valeur limite de $1/m_{\pm}^{*}$. Après avoir divisé une des valeurs expérimentales $m_{\pm}^{-1}$ quelconques par la valeur calculée, on obtiendra le coefficient d'activité correspondant à la concentration donnée*. Ce moyen de calcul se distingue par sa grande précision. Il permet également de résoudre le problème inverse, c'est-à-dire de déterminer la solubilité du sel faiblement soluble

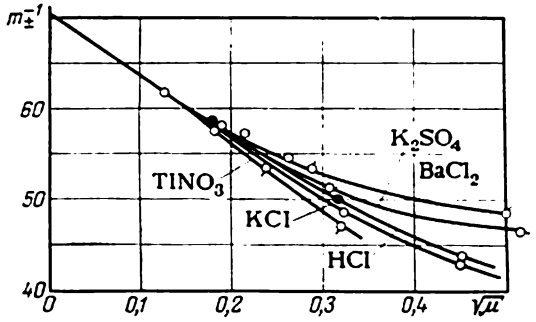


Fig. 160. Détermination des coefficients d'activité d'après la solubilité des sels dans les solutions des électrolytes.
TlCl dans l'eau en présence d'autres sels; $t = 25$. (Voir l'exemple 6.)

en présence d'autres sels. En outre, il est facile de montrer qu'en présence de sels contenant des ions de même nom, la solubilité du sel faiblement soluble diminue, tandis qu'en présence de sels ne contenant pas d'ions de même nom, elle s'accroît par rapport à la solubilité dans l'eau pure.

Exemple 6. En vertu des données présentées en ([D5], 10, 268), déterminer le coefficient d'activité de TlCl dans la solution aqueuse de KCl de 0,025 M. La solubilité de TlCl dans cette solution à $t = 25$ est égale à 0,00869 mole/l.

Concentration de la solution de KCl, M	0,0	0,025	0,05	0,1	0,2
c_{TlCl}, moles/l	0,01607	0,00869	0,0590	0,00396	0,00268

Solution. Pour $m_{KCl} = 0{,}025$ $m_{TlCl} = 0{,}00869$, c'est pourquoi $m_{+} = 0{,}00869$, tandis qué $m_{-} = 0{,}025 + 0{,}00869 = 0{,}03369$ et $m_{\pm} = (0{,}00869 \times 0{,}03369)^{1/2} = 0{,}01711$; par conséquent, $m_{\pm}^{-1} = 58{,}4$.

Après avoir effectué un tel calcul pour d'autres concentrations et déterminé pour elles les valeurs de μ d'après (XII.26), on construit le diagramme dans les

* On verra par la suite pourquoi sur l'axe d'abscisses on porte non pas μ, mais $\sqrt{\mu}$. Pour le moment nous pouvons motiver ce choix par la commodité de l'extrapolation, car lorsqu'on a de petites concentrations ($\mu \to 0$), la courbe devient une droite. On est parvenu à ce résultat d'une manière empirique et par la suite on en a donné une argumentation théorique (voir page 415).

coordonnées $m_{\pm}^{-1} - \varphi(\sqrt{\mu})$ (voir fig. 160), à l'aide duquel on détermine par extrapolation $(m_{\pm}^{-1})^{\star} = 70{,}3$. Ensuite, on trouve

$$(\gamma_{\pm})_{m_{KCl}=0{,}025} = 58{,}4 : 70{,}3 = 0{,}831$$

Equations de Debye-Hückel

La notion de l'activité et du coefficient d'activité comme des fonctions purement empiriques a trouvé son argumentation théorique dans la théorie des électrolytes forts élaborée par Debye, Hückel (1923), etc.

La déduction de la formule pour le calcul des coefficients d'activité des électrolytes se fonde sur le postulat de la dissociation totale et sur l'hypothèse qui en découle selon laquelle toutes les anomalies dans les propriétés des solutions d'électrolytes forts (dans la pression osmotique, la pression de la vapeur saturante, la conductibilité électrique, etc.) sont conditionnées par les forces électrostatiques agissant entre les ions.

En considérant chaque ion comme un centre autour duquel se groupent d'autres ions sous forme de couche diffuse (atmosphère ionique), on peut calculer le potentiel électrique de l'ion par rapport à la solution qui l'entoure. Puis après avoir déterminé le travail d'éloignement mutuel des ions durant le processus de dilution des solutions, on peut, en vertu de la relation entre l'activité et la variation de l'énergie de Gibbs, trouver l'équation pour le calcul du coefficient d'activité de chaque espèce d'ions :

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{z_i^2 e^3 \sqrt{2\pi N_A/1000}}{2{,}303\,(DkT)^{3/2}} \sqrt{m_i z_i^2} \qquad \text{(XII.27)}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, D la constante diélectrique du milieu, k la constante de Boltzmann.

Après avoir réuni toutes les constantes de l'équation (XII.27), compte tenu de l'équation (XII.3), on pourra l'écrire pour le coefficient d'activité moyen* sous la forme

$$-\lg \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{\mu} \qquad \text{(XII.28)}$$

Par conséquent, leurs forces ioniques étant égales, les électrolytes doivent avoir des coefficients d'activité identiques. Tels sont donc les fondements de la règle de la force ionique (voir page 627).

Pour des solutions aqueuses à 25 °C $A = 0{,}5085$, c'est pourquoi l'équation (XII.28) prend la forme :

pour les électrolytes uni-univalents où conformément à (XII.26) $\mu = m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 0{,}5 \sqrt{m} \qquad \text{(XII.29)}$$

* Vu que $\lg \gamma_{\pm} = (1/\nu)(\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-)$ et vu l'égalité évidente $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$.

pour les électrolytes uni-bivalents où $z_+z_- = 2$ et $\mu = 3m$

$$-\lg \gamma_\pm \approx 1{,}0\sqrt{3m} \qquad \text{(XII.30)}$$

pour les électrolytes uni-trivalents où $z_+z_- = 3$ et $\mu = 6m$

$$-\lg \gamma_\pm \approx 1{,}5\sqrt{6m} \qquad \text{(XII.31)}$$

etc. Ces équations traduisent bien les données expérimentales (fig. 161). Toutefois, pour des concentrations grandes et modérées la dépendance linéaire $\lg \gamma_\pm = \varphi(\sqrt{\mu})$ n'est plus vraie. L'impossibilité d'appliquer la règle de la force ionique à des solutions de

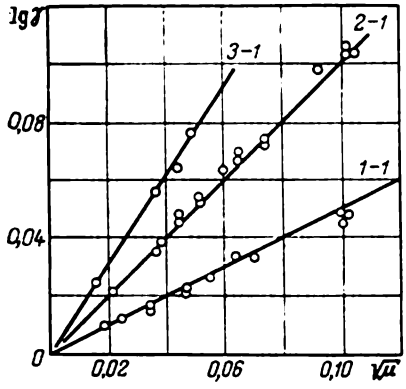


Fig. 161. Dépendance des coefficients d'activité par rapport à la force ionique trouvée d'après la solubilité des sels de différents types dans les solutions des différents électrolytes.
(Vérification de l'équation (XII.28).)

concentrations considérables s'explique non pas tant par les simplifications mathématiques que par les hypothèses faites lors de la déduction de (XII.27) (on suppose que les ions sont des charges ponctuelles, que la formation de l'atmosphère ionique autour de l'ion considéré est indépendante de la formation de l'atmosphère ionique autour des autres ions, que l'influence du solvant peut être complètement exprimée par l'introduction de sa constante diélectrique). Ces hypothèses ne sont vraies que pour les solutions très diluées. Après avoir apporté une correction pour la dimension des ions on a obtenu l'équation

$$-\lg \gamma_\pm = \frac{z_+z_-A\sqrt{\mu}}{1 + a_0B\sqrt{\mu}} \qquad \text{(XII.32)}$$

où la constante B réunit plusieurs constantes, tandis que la constante A a la même valeur que dans l'équation (XII. 28). Les valeurs de ces constantes pour les solutions aqueuses sont présentées dans le *Tableau 12*.

On peut adopter la grandeur a_0 dans l'équation (XII.32) comme approximativement égale aux dimensions des ions, approximativement non pas parce qu'elle change d'un ion à l'autre, mais parce

Tableau 12

Constantes A et B de l'équation (XII.32) pour les solutions aqueuses

t	A	$B \cdot 10^{-8}$	t	A	$B \cdot 10^{-8}$	t	A	$B \cdot 10^{-8}$
0	0,4883	0,3241	35	0,5175	0,3297	70	0,5537	0,3354
5	0,4921	0,3249	40	0,5221	0,3305	75	0,5596	0,3363
10	0,4960	0,3258	45	0,5279	0,3314	80	0,5638	0,3372
15	0,5000	0,3266	50	0,5319	0,3321	85	0,5722	0,3380
20	0,5040	0,3273	55	0,5371	0,3329	90	0,5788	0,3390
25	0,5085	0,3281	60	0,5425	0,3338	95	0,5857	0,3399
30	0,5130	0,3290	65	0,5480	0,3346	100	0,5929	0,3409

que l'équation (XII.32) tient compte uniquement d'une erreur parmi tant d'autres. C'est pourquoi la substitution dans celle-ci d'un rayon d'ion ne peut donner des résultats exacts, bien qu'en première approximation on puisse considérer la grandeur a_0 comme égale à la distance moyenne à laquelle chaque ion peut se rapprocher de l'autre ($a_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ à $5 \cdot 10^{-8}$).

En tenant compte des changements de la perméabilité diélectrique près de l'ion, Hückel a déduit une équation plus exacte qui se distingue de (XII.32) par la présence du terme supplémentaire proportionnel à la force ionique (avec signe moins). Le coefficient de proportionnalité est déterminé par la substitution dans cette équation des données expérimentales.

Pour les non-électrolytes se trouvant en présence de l'électrolyte, on pourra mettre en jeu l'équation

$$\lg \gamma = k\mu \qquad \text{(XII.33)}$$

où le coefficient k dépendant de la nature des ions de l'électrolyte est déterminé par l'expérience. De (XII.33) il découle que le dégagement du corps de la solution augmente avec l'accroissement de la force ionique, par conséquent, en présence de l'électrolyte la solubilité du corps diminue (effet de relargage).

Exemple 7. En se servant de l'équation (XII.32), trouver d'après la solubilité de $Ca(OH)_2$ dans l'eau à $t = 30$ ([D5], 6, 359) son coefficient d'activité dans la solution saturée.

Solution. D'après (XII.26) on trouve la force ionique de $Ca(OH)_2$ dans la solution saturée: $\mu_{Ca(OH)_2} = {}^1/_2\,(1 \cdot 0{,}0202 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}0202 \cdot 1^2) = 0{,}0606$.

Soit $a_0 = 4 \cdot 10^{-8}$, alors conformément aux données du *Tableau 12* d'après (XII.32) on aura

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 0{,}513 \sqrt{0{,}0606}}{1 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}329 \cdot 10^{8} \sqrt{0{,}0606}} = 0{,}1908$$

et

$$\gamma_{\pm} = 0{,}64$$

CHAPITRE XIII

CONSTANTE DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET VARIATION DE L'ÉNERGIE DE GIBBS *

§ 1. INTRODUCTION

Les premières tentatives (début du XVIIIe siècle) faites pour évaluer quantitativement la capacité de divers corps d'entrer en interaction chimique se fondaient sur l'idée d'une liaison déterminée entre la force de l'« affinité chimique » et l'état des corps et leur composition. Ces tentatives ont abouti à une sys ématisation des données dans les « tableaux d'affinité » où d'abord on donnait la succession mutuelle de l'affinité des corps, et où plus tard des relations quantitatives sont également apparues. A mesure que les données s'accumulaient, on découvrit un grand nombre d'exceptions dans ces tableaux. C'est pourquoi leur principe même fut finalement remis en question, ce à quoi Berthollet contribua grandement par l'introduction de la notion d'équilibre chimique et par l'hypothèse que le déroulement de la réaction dépend aussi de la quantité des corps réagissants. Berthollet niait bien à tort la constance de la composition des composés chimiques au nombre desquels il faisait figurer les solutions. C'est sans doute à cause de cette erreur que les idées justes de Berthollet sont longtemps restées méconnues; ce n'est que dans les années 60 du siècle dernier qu'elles ont été développées.

Les travaux de N. Békétov (1865), du mathématicien Guldberg et du chimiste Waage (1867) ont confirmé que l'action chimique dépend de la concentration des corps réagissants. La *loi d'action des masses* a été établie, et ainsi les idées de Berthollet ont été exprimées sous forme mathématique, la réversibilité de la réaction chimique a obtenu une expression quantitative.

Quelle est donc la mesure de l' « affinité » ?

Thomson (1853) et Berthelot (1867) ont proposé de mesurer l'affinité chimique par la quantité de chaleur dégagée au cours de la réaction. Par la suite, cette idée fut érigée par Berthelot en principe (*principe de Berthelot*), selon lequel les réactions chimiques se déroulent spontanément dans le sens du dégagement de la chaleur.

* Avant de procéder à l'étude de ce chapitre, on recommande de revoir le chapitre V, particulièrement les paragraphes 1, 2 et 4.

L'accumulation des données expérimentales a révélé que le principe de Berthelot n'est pas juste dans son aspect général. Tout d'abord, il a fallu tenir compte du fait qu'il existe un nombre énorme de processus endothermiques spontanés. En second lieu, les travaux de N. Békétov (1865) ont montré que les mêmes réactions se déroulant dans certaines conditions avec dégagement de la chaleur, c'est-à-dire conformément au principe de Berthelot, s'accompagnent dans d'autres conditions d'une absorption de la chaleur.

D. Mendéléev (1875) et surtout A. Potylitsine (1874) ont largement contribué à définir l'application limitée du principe de Berthelot; A. Potylitsine a démontré dans quelques ouvrages que ce principe n'est valable que comme la loi limite à $T = 0$. N. Békétov a également attiré l'attention sur ce fait dans son cours « Chimie physique » (1886) *.

Gibbs (1878) et Helmholtz (1884) ont posé la première pierre de la théorie moderne de l'affinité chimique. Van't Hoff (1885) l'a développée et exprimée sous forme mathématique, en donnant la déduction thermodynamique de la loi d'action des masses.

Le travail que l'on peut obtenir lors de la réalisation réversible du processus considéré, c'est-à-dire la variation du potentiel thermodynamique, sert de mesure de l'affinité chimique. En application aux processus avec P, T = const ceci signifie que le *changement de l'énergie de Gibbs est la mesure de l'affinité chimique.* En effet:

1) la grandeur ΔG dépend non pas de l'évolution du processus, mais des propriétés des réactifs et de leur état;

2) le signe de ΔG détermine le sens du processus;

3) en équilibre G est minimal, c'est-à-dire que les changements spontanés dans le système sont exclus.

La solution du problème concernant la mesure réelle de l'affinité donne la possibilité d'argumenter la méthode de sa mesure et de son calcul et permet d'apprécier à sa juste valeur le principe de Berthelot, ce qui est très important parce qu'il est plus facile de déterminer ΔH que ΔG.

La différence entre la mesure réelle de l'affinité $(-\Delta G)$ et la mesure de l'affinité d'après Berthelot $(-\Delta H)$ se traduit par l'équation (V.22)

$$-\Delta G = -\Delta H + T\,\Delta S = -\Delta\,(H - TS)$$

Cette équation montre que le principe de Berthelot équivaut à affirmer que le travail s'accomplit aux dépens de la décroissance

* Il est à noter que le principe de Berthelot fut anticipé par G. Hess (1839); il affirmait que « ... plus les corps sont réunis entre eux solidement, plus le dégagement de chaleur doit être grand » et « ... la quantité de chaleur dégagée peut servir de mesure de l'affinité chimique » (1842). Toutefois Hess n'attribuait pas à cette affirmation une valeur catégorique.

de l'enthalpie. Toutefois P et T étant constants, cette affirmation est valable appliquée à la décroissance de l'énergie de Gibbs.

On peut aussi utiliser des raisonnements analogues pour (V.7).

De l'équation reliant ΔG et ΔH il résulte que le principe de Berthelot est strictement valable dans deux cas particuliers:

1) pour $\Delta S = 0$, c'est-à-dire quand conformément à l'équation $(\partial \Delta G/\partial T)_P = -\Delta S$, découlant de (V.24), le travail utile maximal ne dépend pas de la température;

2) pour $T = 0$. Plus T est proche de zéro absolu, plus la précision de l'expression de la grandeur ΔG par la grandeur ΔH sera grande et plus il sera probable que le processus ait le sens dans lequel la chaleur se dégage.

En fait, il suffit que les valeurs de ΔS ou T ne soient pas grandes et non nulles, car si $T\ \Delta S$ est petit, les signes de ΔH et de ΔG coïncideront. En effet, à des températures très basses, ce sont généralement les processus exothermiques qui ont lieu spontanément. C'est pourquoi à des basses températures, le principe de Berthelot peut servir de critère simple et assez sûr, au moins en première approximation, pour le déroulement probable du processus, et il est particulièrement sûr pour les réactions dans des systèmes condensés, où la valeur de ΔS n'est pas grande.

Les données expérimentales montrent aussi que ce principe est valable à des températures modérées (surtout pour les substances à haute température de décomposition). Ceci n'a rien pour nous surprendre, car il faut rapporter en fait les températures généralement utilisées à des températures basses. En outre, pour les réactions chimiques qui ont souvent lieu à des températures modérées, la variation d'entropie n'est pas grande, et c'est pourquoi $\Delta H \gg T\ \Delta S$.

Toutefois, pour les réactions endothermiques spontanées et pour les réactions exothermiques irréalisables (dans les conditions considérées) ΔH et ΔG se distinguent déjà non seulement par l'ordre de grandeur, mais aussi par le signe. Ainsi, si la combustion du graphite est l'exemple d'un processus où ΔG et ΔH pour $P = 1$ coïncident quant au signe et quant à la grandeur, la réaction de formation du pentane à partir des corps simples peut servir d'exemple, quand ΔG et ΔH se distinguent aussi bien par le signe que par la valeur; dans ce dernier cas $\Delta H < 0$, tandis que $\Delta G > 0$, c'est-à-dire que contrairement au principe de Berthelot, cette réaction est irréalisable.

Ainsi donc, il serait plus juste d'appeler loi de chaleur maximale le principe de Berthelot que celui-ci avait nommé *principe de travail maximal*. Malgré toutes ses insuffisances et sa désignation malheureuse qui ne peut qu'induire en erreur, le principe de Berthelot ne doit pas être sous-estimé. Ce principe fut la première tentative sérieuse d'apprécier quantitativement l'affinité et il favorisa l'accumulation d'un matériel expérimental très large qui donna la possibi-

lité d'établir une vraie mesure de l'affinité chimique. Enfin, il est très important qu'à des températures très basses, les réactions aient lieu pratiquement sans variation d'entropie (voir page 451), c'est-à-dire que le principe de Berthelot justifie réellement son nom de principe de travail maximal. Donc, si pour $P = \text{const}$ la condition $S = \text{const}$ est respectée, le décroissement de l'enthalpie est, conformément à l'équation (V.4), égal à la diminution de l'énergie de Gibbs.

§ 2. DÉTERMINATION DE ΔG D'APRÈS LA FORCE ÉLECTROMOTRICE

Pour que l'on puisse trouver la variation d'énergie de Gibbs, il convient d'effectuer la réaction d'une manière réversible et avec P, $T = \text{const}$. Le plus rationnel est de mettre en jeu la méthode de détermination de ΔG d'après la force électromotrice de la pile galvanique, car le processus qui y a lieu se rapproche au maximum du processus réversible : la force électromotrice de la pile et la force électromotrice extérieure peuvent être équilibrées de façon exacte.

En mesurant par la méthode potentiométrique la f.é.m. maximale de la pile, on détermine ΔG de la réaction d'après l'équation

$$\Delta G = -n\mathfrak{F}E_{\max} = -23062\ nE_{\max} \qquad \text{(XIII.1)}$$

(par la suite, l'indice « max » est omis).

Les signes adoptés dans l'équation (XIII.1) correspondent à la condition du déroulement spontané du processus pour $E > 0$. L'équation de la réaction électrochimique doit répondre à la condition selon laquelle au cours du travail de la pile les anions qui se trouvent à l'intérieur de celle-ci se déplacent de droite à gauche, tandis que les électrons dans le circuit extérieur se déplacent de gauche à droite.

Comme il est impossible de déterminer le potentiel absolu de l'électrode, on adopte en qualité d'électrode de zéro conventionnelle une électrode à hydrogène plongée dans une solution contenant des ions hydrogène dont l'activité est égale à l'unité. Conformément à la règle des signes adoptée, l'électrode qui a des propriétés oxydantes plus fortes que l'hydrogène, est positive.

Par la combinaison des équations (XIII.1) et (V.26), on aura

$$\Delta G = -23062nE = \Delta H - 23062nT\ (\partial E/\partial T)_P$$

d'où

$$E = -\Delta H/23062n + T\ (\partial E/\partial T)_P \qquad \text{(XIII.2)}$$

Cette équation traduit la liaison entre l'énergie électrique de la pile fonctionnant réversiblement (pour P, $T = \text{const}$) et l'effet thermique du processus de formation du courant.

La relation entre ΔG et ΔH est déterminée par le signe du coefficient de température de la force électromotrice de la pile. Les cas suivants (fig. 162) sont possibles.

1. Le coefficient de température de la force électromotrice $(\partial E/\partial T)_P = 0$ (ligne *1*); alors $-\Delta G = A'_{max} = -\Delta H$, c'est-à-dire que le travail est produit aux dépens de la décroissance de l'enthalpie, c'est pourquoi la pile fonctionne sans échange de chaleur. Les processus où $\Delta H = 0$ $(E = 0)$ ou $\Delta H > 0$ $(E < 0)$ sont exclus.

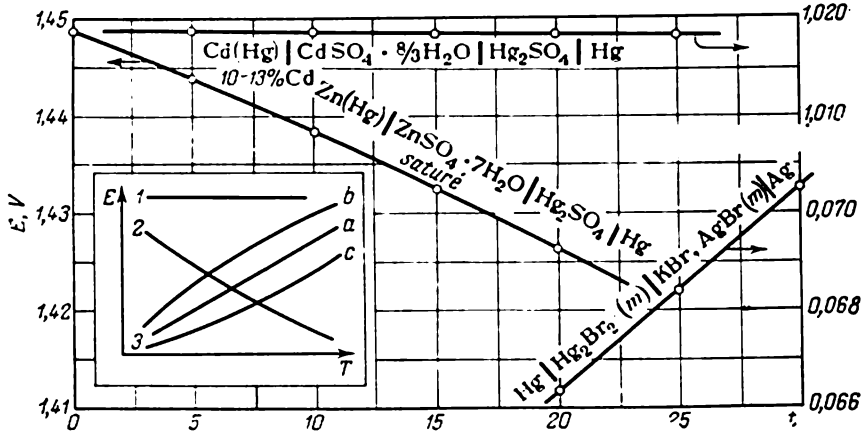


Fig. 162. Variation de la f.é.m. en fonction de la température.
Pour le calcul de la variation d'énergie de Gibbs. (Voir l'exemple 2.)

Le cas examiné correspond à la *règle de Thomson* (1847) qu'il a établie en s'appuyant sur la loi de la conservation de l'énergie. Il est évident que la règle de Thomson est le principe de Berthelot appliqué aux processus électrochimiques; de même que ce principe, cette règle est valable non seulement pour $\Delta S = 0$, c'est-à-dire pour $(\partial E/\partial T)_P = 0$, mais aussi pour $T \to 0$.

2. La valeur $(\partial E/\partial T)_P < 0$ (courbe *2*); alors $-\Delta G\,(A_{max}) < -\Delta H$, c'est-à-dire que le travail est inférieur à l'effet thermique du processus chimique correspondant. Les processus où $\Delta H < 0$ $(E < 0)$ sont exclus. La pile cède l'énergie excédante au milieu ambiant, c'est-à-dire qu'une partie seulement de l'énergie chimique est transformée en énergie électrique. Si l'évacuation de la chaleur de la pile est impossible, celle-ci sera chauffée; strictement parlant, elle doit se chauffer d'une manière infiniment lente, sans quoi le processus deviendra irréversible, c'est-à-dire que la condition d'utilisation de l'équation (V.26) ne sera plus respectée. Dans les processus étudiés ce cas se rencontre plus souvent que les autres.

3. La valeur $(\partial E/\partial T)_P > 0$ (courbes *3*); alors $-\Delta G\,(A_{max}) > > -\Delta H$, c'est-à-dire que le travail du courant électrique est supérieur à l'effet thermique de la réaction. C'est pourquoi la chaleur est empruntée au milieu ambiant, tandis qu'en régime adiabatique la pile est refroidie d'une manière infiniment lente.

Dans ce dernier cas, il convient de tenir compte du caractère de changement de E avec T:

a) si la variation de E en fonction de T est rectiligne (ligne *3a*), c'est-à-dire si $(\partial E/\partial T)_P = \text{const}$ ou $(\partial E/\partial T)_P = (E/T)_P$, alors $T\,(\partial E/\partial T)_P = E$ et conformément à (XIII.2) $\Delta H = 0$; ceci signifie que le travail se réalise uniquement aux dépens de la chaleur du milieu ambiant;

b) si avec l'élévation de la température le coefficient de température diminue, c'est-à-dire si $(\partial E/\partial T)_P < (E/T)_P$, $T(\partial E/\partial T)_P < E$, c'est pourquoi $\Delta H < 0$ (courbe *3b*), c'est-à-dire que le travail est produit partiellement aux dépens de l'absorption de la chaleur du dehors;

c) si avec l'élévation de la température la grandeur $(\partial E/\partial T)_P$ augmente (courbe *3c*), c'est-à-dire si $(\partial E/\partial T)_P > (E/T)_P$, alors $T(\partial E/\partial T)_P > E$, par conséquent, $\Delta H > 0$, c'est-à-dire qu'une partie de la chaleur absorbée est dépensée pour le travail, tandis qu'une autre est dépensée pour l'augmentation de l'enthalpie du système. Cela étant, il faut que le deuxième terme du second membre de (XIII. 2) soit supérieur en valeur absolue au premier (ΔH petites, T hautes).

La relation entre E et $T\,(\partial E/\partial T)_P$ pour le cas (2) est toujours identique, car $(\partial E/\partial T)_P < 0$ et $(E/T)_P > 0$.

On pourrait passer à l'analyse des cas examinés en se basant également sur l'influence du signe de ΔH sur le caractère de la variation de E avec T, c'est-à-dire en partant du principe de Le Chatelier (voir chapitre V, exemple 6, page 135).

Il est à noter qu'en l'absence des transformations de phases dans l'intervalle de température étudié, on a en général $\partial E/\partial T \approx \approx \text{const}$. Si le coefficient de température de la force électromotrice est rigoureusement constant, alors $\Delta C_P = 0$. En effet, dans ce cas $\partial^2 \Delta G/\partial T^2 = 0$ et conformément à (V.26)

$$\partial\,\Delta G/\partial T = \partial\,\Delta H/\partial T + T\partial^2\,\Delta G/\partial T^2 + \partial\,\Delta G/\partial T = 0$$

c'est-à-dire

$$\partial\,\Delta H/\partial T = 0$$

Si une transformation de phase (par exemple la fusion d'une des électrodes) a lieu dans l'intervalle de température étudié, la grandeur $\partial E/\partial T$ changera en ce point par saut, la force électromotrice étant invariable ($-n\mathfrak{F}\Delta E_{tr.ph} = \Delta G_{tr.ph} = 0$), car

$$23\,062n\,\partial E/\partial T = (\partial\,\Delta G/\partial T)_{tr.\,ph} = -\Delta S_{tr.\,ph} \neq 0$$

On peut déterminer $\Delta H_{\text{tr. ph}}$ d'après le saut de $(\partial E/\partial T)_{\text{tr. ph}}$: car $E_{T_{\text{tr. ph}}+dT} = E_{T_{\text{tr. ph}}-dT}$, conformément à (XIII.2)

$$-\frac{\Delta H_{T_{\text{tr. ph}}+dT}}{23\,062n} + T_{\text{tr. ph}} \frac{\partial E_{T_{\text{tr. ph}}+dT}}{\partial T} =$$

$$= -\frac{\Delta H_{T_{\text{tr. ph}}-dT}}{23\,062n} + T_{\text{tr. ph}} \frac{\partial E_{T_{\text{tr. ph}}-dT}}{\partial T}$$

ou

$$T_{\text{tr. ph}} \partial \Delta E/\partial T = -\Delta H_{\text{tr. ph}}/23\,062n$$

d'où

$$\Delta H_{\text{tr. ph}} = -23\,062nT\partial \Delta E/\partial T$$

La méthode de calcul de ΔG décrite a été principalement répandue pour des réactions inorganiques ; en chimie organique elle peut être mise en jeu pour un nombre relativement limité de processus d'oxydoréduction. C'est pourquoi on ne peut la considérer comme une des méthodes générales du calcul de l'équilibre.

Il est indispensable d'attirer l'attention sur un problème actuel lié à la possibilité de la réalisation de la réaction dans la pile galvanique, notamment, sur le problème de transformation immédiate de l'énergie chimique du combustible (sans transformation intermédiaire en chaleur) en énergie électrique. Ainsi, le calcul montre qu'une pile carbone-oxygène fonctionnant réversiblement, c'est-à-dire une pile où aurait lieu la réaction $C + O_2 = CO_2$, donnerait la possibilité de transformer 99,78 % d'énergie de combustion en travail utile ($\Delta G \approx \Delta H$). La possibilité théorique de faire atteindre au coefficient d'utilisation du combustible des valeurs considérables nous incite à nous pencher tout particulièrement sur le problème de création d'une pile à combustible.

En réalisant la réaction dans la pile galvanique, on peut, outre ΔG, calculer l'effet thermique de la réaction. Il résulte de (XIII.2) qu'il faut pour cela disposer de la relation entre la f.é.m. et la température dans l'intervalle de température correspondant. Pour le calcul, on peut avoir recours au diagramme $E = \varphi(T)$, sur lequel il est facile de trouver les valeurs de E et de $(\partial E/\partial T)_P$ nécessaires pour le calcul de ΔH. Les résultats du calcul se distinguent par leur précision, car la réaction électrochimique peut être en réalité un processus réversible et les mesures électrochimiques sont plus exactes (et plus simples) que les mesures calorimétriques.

L'analyse de (XIII.2) montre que la différence entre les sommes des valeurs de la chaleur de formation et de dissolution des composés de même nom de deux éléments est une grandeur constante pour tous les composés de ces éléments (à T = const). Cette règle qui permet d'estimer les grandeurs de la chaleur de formation et de dissolution pour les composés analogues (par exemple, pour les sels de deux métaux) a été établie par N. Khomoutov (1940).

Exemple 1. Faire l'analyse thermodynamique du processus qui a lieu dans un accumulateur à plomb et évaluer $(\partial E/\partial T)_P$ si $E_{298} = 2{,}03$.

Solution. Si l'on introduit une solution d'acide sulfurique, du plomb et du bioxyde de plomb dans un calorimètre à pression constante, le processus irréversible se produira

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

et il sera accompagné du dégagement de 121,41 kcal (voir l'*Appendice 1*). Mais à partir de ces mêmes corps on peut construire une pile galvanique. Plongeons-la dans un thermostat à $t = 25$ et court-circuitons le circuit; alors pour chaque atome-gramme du plomb qui a réagi, il se dégagera 60 705 cal. Si l'élément fonctionne dans des conditions de compensation, sa f.é.m. sera 2,03 V. C'est pourquoi en déchargeant l'accumulateur de façon réversible, on obtient un travail de $2 \cdot 23\,062 \cdot 2{,}03 \approx 94\,600$ cal.

Conformément à (V.22) et (XII.2)

$$T\,\Delta S = 23\,062 \cdot 2 \cdot 298{,}2\ (\partial E/\partial T)_P = 33\,895$$

Cette valeur représente la chaleur prise par les corps réagissants (calculée pour un atome-gramme de plomb) au milieu ambiant au cours de la décharge réversible isothermique et isobare de l'accumulateur. Si l'accumulateur est déchargé d'une façon adiabatique, il se refroidit. Ainsi, dans le cas considéré les effets thermiques des processus irréversible (—60 705) et réversible (+33 895) se distinguent non seulement par la valeur, mais aussi par le signe.

Il résulte de cette dernière relation que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{33\,895}{23\,062 \cdot 2 \cdot 298{,}2} \approx 0{,}002464 \text{ V/K}$$

Exemple 2. Trouver l'effet thermique standard de la réaction

$$^1/_2H_2 + {}^1/_2Hg_2Cl_2 = HCl\,(0{,}1m) + Hg$$

si pour la pile $Pt(H_2)\,|\,HCl\,|\,(0{,}1\,m)|\,^1/_2\,Hg_2Cl_2\,|\,Hg$ $E = 0{,}39946$ et $(\partial E/\partial T)_P = 0{,}000115$. Comparer le résultat obtenu avec la grandeur calorimétrique $\Delta H_{291} \approx -8000$.

Solution. Substituant dans l'équation (XIII.2) $E = 0{,}39946$, $n = 1$, $T = 298{,}2$ et $(\partial E/\partial T)_P = 0{,}000115$, on aura

$$\Delta H_{298} = 23\,062 \cdot 1 \cdot 298{,}2 \cdot 0{,}000115 - 23\,062 \cdot 1 \cdot 0{,}39946 = -8420$$

Une valeur très grande (négative) de $(\overline{C}_P)_{HCl}$ (voir fig. 73, page 254) conduit à une valeur absolue considérable de ΔC_P, et c'est pourquoi conformément à (III.22), le coefficient de température de ΔH de la réaction examinée est très grand. Par conséquent, le calcul de $T = 298{,}2$ à $T = 291$ est nécessaire. Comme

$$\Delta H_{291} \approx \Delta H_{298} + \Delta C_P\,(291{,}2 - 298{,}2)$$

après avoir trouvé dans l'*Appendice 1* des valeurs de la capacité calorifique de H_2, Hg_2Cl_2 et Hg et déterminé à la figure 73 la capacité calorifique de HCl (0,1 *m*), on aura

$$\Delta H_{291} \approx -8420 + [(-29{,}3 + 6{,}69) - (^1/_2 \cdot 6{,}89 + {}^1/_2 \cdot 23{,}88)]\,(-7) \approx -8153$$

Cette valeur se distingue de 1,3 % de celle qui a été trouvée de manière calorimétrique.

§ 3. LIAISON ENTRE LA VARIATION D'ÉNERGIE DE GIBBS ET LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

La méthode la plus importante et la plus générale pour calculer la variation d'énergie de Gibbs consiste à déterminer cette variation à partir des données concernant l'équilibre chimique.

Si à P, T = const on a la réaction

$$bB + cC + \ldots = rR + sS + \ldots$$

la variation d'énergie de Gibbs sera déterminée par l'équation

$$\Delta G = (r\overline{G}_R + s\overline{G}_S + \ldots) - (b\overline{G}_B + c\overline{G}_C + \ldots)$$

Si tous les corps se trouvent à un état standard coïncidant avec l'état standard des constituants purs, la variation d'énergie de Gibbs (dite parfois *affinité normale* ou *standard*) sera égale à

$$\Delta G^\circ = (rG^\circ_R + sG^\circ_S + \ldots) - (bG^\circ_B + cG^\circ_C + \ldots)$$

C'est pourquoi

$$\Delta G - \Delta G^\circ = [r(\overline{G}_R - G^\circ_R) + s(\overline{G}_S - G^\circ_S) + \ldots] - \\ - [b(\overline{G}_B - G^\circ_B) + c(\overline{G}_C - G^\circ_C) + \ldots]$$

Cette équation est vraie pour tout système aussi bien homogène qu'hétérogène. La seule condition requise est que la variation standard d'énergie de Gibbs réponde à des états des corps initiaux et finaux, tels que l'activité de chacun d'eux soit égale à l'unité durant tout le processus.

Ainsi, s'il s'agit, par exemple, de la réaction $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (g), la condition mentionnée signifie que durant tout le processus $P_{CO} = P_{H_2} = P_{CH_3OH} = 1$, c'est-à-dire que la pression totale est égale à 3 atm. La pression reste constante à condition que l'interaction (« disparition » de 1 mole de CO et de 2 moles de H_2 et « apparition » de 1 mole de CH_3OH) n'aboutisse pas au changement des propriétés du mélange, c'est-à-dire que la quantité initiale de chaque constituant par rapport à celui qui a réagi et qui s'est formé est très grande (strictement parlant, infiniment grande). La nécessité de l'invariabilité pratique de la concentration de chacun des réactifs découle du fait que c'est uniquement dans ce cas que les énergies molaires partielles de Gibbs de chaque constituant restent invariables durant le processus examiné.

Etant donné que la variation d'énergie de Gibbs lors du passage de 1 mole de corps i de l'état standard choisi à l'état donné confor-

mément à (VI.35) est égale à

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = RT \ln a_i$$

on aura

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} \qquad \text{(XIII.3)}$$

Mais à l'état d'équilibre $\Delta G = 0$ (V.31), c'est pourquoi

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[\frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} \right]_{\text{éq}} \qquad \text{(XIII.4)}$$

Les grandeurs a_R, a_S, etc., dans (XIII.4) sont des activités d'équilibre des réactifs contrairement aux grandeurs de l'équation (XIII.3) où elles représentent les activités correspondant à un moment quelconque de la réaction, surtout, à l'état initial du système.

Conformément à (XIII.4), l'équation (XIII.3) peut être écrite sous la forme

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} - RT \ln \left[\frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} \right]_{\text{éq}} =$$

$$= RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} - RT \ln K_a \qquad \text{(XIII.5)}$$

où

$$K_a = \left[\frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} \right]_{\text{éq}} \qquad \text{(XIII.6)}$$

(l'indice « éq » est omis par la suite).

La grandeur K_a caractérisant l'équilibre stable du système, qui apparaît par suite de la réaction chimique réversible considérée, est une *constante thermodynamique d'équilibre*. [Comme les activités sont des grandeurs abstraites, la constante d'équilibre elle aussi est une grandeur sans dimension — telle est la conclusion découlant directement aussi bien de (XIII.4) que de la comparaison des dimensions de ΔG° et RT.]

L'équation (VIII.6) est l'expression générale de la *loi d'action des masses*. Pour les systèmes idéaux (pour eux l'activité du constituant est égale à sa concentration) elle est transformée en équation de la loi d'action des masses sous une forme sous laquelle elle peut, dans le cas le plus simple, être trouvée à l'aide de notions cinétiques. La déduction envisagée de (XIII.6) est générale et ne s'appuie sur aucune notion concernant le mécanisme du processus.

Pour le gaz $a_i = f_i$, c'est pourquoi pour les réactions dans la phase gazeuse $K_a = K_f$, c'est-à-dire que les fugacités des constituants du mélange gazeux en équilibre sont comprises dans la constante d'équilibre. Si la pression n'est pas grande dans le système, alors $f_i = P_i$ et $K_a = K_f = K_P$, c'est-à-dire que la constante d'équilibre s'exprime au moyen des pressions d'équilibre partielles :

$$K_P = \frac{P_R^r \cdot P_S^s \cdots}{P_B^b \cdot P_C^c \cdots}$$

On peut aussi représenter la constante d'équilibre au moyen des concentrations d'équilibre, c'est-à-dire considérer que

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_S^s \cdots}{c_B^b \cdot c_C^c \cdots}$$

(c_i est exprimé en mole/l). Alors étant donné que pour le constituant du mélange de gaz parfaits

$$P_i = (n_i/V)\, RT = c_i\, RT$$

on aura

$$K_P = K_c\, (RT)^{\Delta n} \qquad \text{(XIII.7)}$$

où Δn est la variation du nombre de moles des réactifs gazeux.

Il résulte de (XIII.7) que la relation entre K_P et K_c est déterminée par le signe de Δn et que $K_P = K_c$, seulement si $\Delta n = 0$, car le cas $RT = 1$ n'a pas d'importance pratique (il correspond à $T = 12{,}2$).

Les équations qui déterminent les grandeurs K_P et K_c sont absolument exactes pour $P \to 0$, car c'est seulement pour $P \to 0$ que la loi de Dalton, prise comme base, est valable pour tous les gaz. Toutefois, ces équations peuvent être aussi considérées comme pratiquement valables pour $P \approx 1$. Il est évident que dans le cas général K_P et K_c ne sont pas de vraies constantes d'équilibre : si $f_i \neq P_i$, alors K_P (K_c) contrairement à K_f dépendra non seulement de la température, mais aussi de la pression et de la relation entre les réactifs. Ainsi, à 457 °C, pour la réaction

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3$$

K_P augmente approximativement de 35 % lors de l'accroissement de la pression de 1 jusqu'à 300 atm, c'est-à-dire qu'il n'est pas une vraie constante d'équilibre.

Conformément à (XIII.6), on peut écrire l'équation (XIII.4) sous la forme

$$\Delta G^\circ = -\, RT \ln K_a = -\, 4{,}576T \lg K_a \qquad \text{(XIII.8)}$$

Les équations (XIII.5) et (XIII.8) sont parmi les plus importantes en thermodynamique chimique et elles sont dites équations de l'*isotherme de la réaction chimique.*

De (XIII.3) et (XIII.5) il découle clairement que l'affinité chimique varie en fonction des concentrations de départ (arbitraires) des réactifs, de la pression et de la température. Mais si $\Delta G = \varphi(P, T, n_B, n_C, \ldots, n_R, n_S, \ldots)$, comme le choix de l'état standard fixe déjà la pression et l'état d'agrégation des réactifs, la grandeur ΔG° ne dépend que de la température. Autrement dit, pour la réaction examinée à la température donnée la valeur unique de ΔG° correspond aux valeurs innombrables de ΔG. Il en résulte que la valeur numérique de la constante d'équilibre K_a dépend pour le processus donné à la température donnée uniquement du choix de l'état standard.

Si $(\partial K_a/\partial P)_T = 0$, en général $\partial K_a/\partial P \neq 0$, car lors de la variation de pression la température pourra varier, ce qui aboutira à la variation de la constante d'équilibre.

§ 4. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

En écrivant l'équation (V.26) pour la réaction standard, on aura

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

En y portant la valeur de ΔG° tirée de (XIII.8), on obtiendra après transformation l'*équation de Van't Hoff*

$$d \ln K_a/dT = \Delta H^\circ/RT^2 \qquad \text{(XIII.9)}$$

où ΔH° est l'effet thermique standard de la réaction (non pas $\Delta \overline{H}^\circ$, car en qualité d'état standard on a adopté pour tous les réactifs leur état sous forme pure).

Par la suite (chapitre XV), on n'utilisera l'indice ° que pour se conformer aux notations généralement admises. Cette réserve s'explique par une variation insignifiante de ΔH en fonction de la pression (et de la concentration). K_a dépendant uniquement de la température, il est superflu de remplacer (XIII.9) par l'équation $(\partial \ln K_a/\partial T)_P = \Delta H/RT^2$. C'est pourquoi l'équation (XIII.9) doit être dite *équation de l'isobare de la réaction* dans la mesure seulement où elle comprend l'effet thermique isobare, alors que l'équation

$$(\partial \ln K_P/\partial T)_P = \Delta H/RT^2 \qquad \text{(XIII.10)}$$

constituant un cas particulier de l'équation précédente est également une isobare relativement à K_P, car $K_P = \varphi(P)$.

Si, en qualité d'état standard des réactifs, on avait choisi l'état de chacun d'eux sous forme pure pour $c_i = 1$, l'équation (XIII.10) aurait pris la forme

$$d \ln K_a/dT = \Delta U^\circ/RT^2$$

et en particulier pour la solution idéale

$$d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$$

et sous forme générale

$$(\partial \ln K_c/\partial T)_V = \Delta U/RT^2$$

que l'on appelle généralement *équation de l'isochore de la réaction*. Strictement parlant, cette équation fut déduite par Van't Hoff (1885), elle est liée à l'équation de l'isobare, car elles concordent toutes les deux avec les équations (XIII.7) et (VI.10).

L'équation (XIII.9) a une importance particulièrement grande: l'utilisation de la constante d'équilibre peut s'étendre à tous les types d'équilibre, y compris les réactions homogènes et hétérogènes, ainsi que les équilibres de phases dans les systèmes à un constituant et à plusieurs constituants. C'est pour cette raison, par exemple, que les équations (VII.2) et (IX.2) peuvent être considérées comme des cas particuliers de (XIII.9), la première, quand $K_a = P$. la seconde, quand $K_a = N_2$. Mais cette identité est formelle: dans (XIII.9) la grandeur ΔH° est l'effet thermique du processus freiné (de la réaction standard), tandis que dans l'équation (VII.2) ΔH représente l'effet thermique de la transition d'équilibre. D'ailleurs, la transition des conditions standard aux conditions réelles n'influe pratiquement pas sur la valeur de l'effet thermique.

Il résulte de (XIII.9) que K_a augmente avec T dans les processus qui sont accompagnés d'une absorption de chaleur ($\Delta H^\circ > 0$). Si la réaction standard est un processus exothermique, c'est-à-dire si $\Delta H^\circ < 0$, alors K_a augmente avec l'abaissement de T. Ainsi, conformément au principe de Le Chatelier, le caractère du déplacement de l'équilibre sous l'influence de la température est déterminé par le signe de l'effet thermique: au cours du chauffage, la réaction se déplace dans le sens de l'absorption de la chaleur, car ceci empêche l'élévation de la température dans le système (voir aussi page 524).

Exemple 3. En obtenant de l'hydrogène au moyen du procédé par fer-vapeur durant la période de réduction on a les réactions

$$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O\ (g) \qquad (a)$$

et

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O\ (g) \qquad (b)$$

Déterminer à l'aide des données du *Tableau 1* (page 50) l'influence de la température sur leur sens.

Solution. En mettant en jeu la loi de Hess, on obtient à l'aide du *Tableau 1* pour les réactions (a) et (b) $\Delta H^\circ_{298} = 19\,300$ et 5600 respectivement. Le signe de ΔH° montre que la hausse de T favorise la réduction. Etant donné que $\Delta H^\circ_1 > \Delta H^\circ_2$, $(K_a)_1$ augmente avec l'élévation de la température plus rapidement que $(K_a)_2$.

1. Intégration approchée

Si l'on admet en première approximation que $\Delta H^\circ = \text{const}$ ($\Delta C_P = 0$), il résulte de (XIII.9)

$$\left.\begin{array}{l} \lg K_a = -\Delta H^\circ/4{,}576T + \text{const} \text{ ou } \lg K_a = A/T + B \\ \Delta H^\circ = -4{,}576 d \lg K_a/dT^{-1} = -4{,}576 \lg \alpha \end{array}\right\} \quad \text{(XIII.11)}$$

d'où

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{4{,}576}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{(XIII.12)}$$

où A et B sont les constantes, α l'angle formé par la droite $\lg K = \varphi(T^{-1})$ et l'axe d'abscisses.

Un diagramme analogue est représenté sur la figure 163 qui fournit en outre des données exhaustives pour une réaction seulement; en ce qui concerne les autres, il ne fournit que les grandeurs les plus sûres recalculées pour les valeurs arrondies de la température. Le bulletin des constantes A et B pour les réactions de formation de certains composés à partir des substances simples est donné dans le *Tableau 13*.

Tableau 13

Valeurs des constantes de l'équation (XIII.11) pour les réactions de formation de certains composés gazeux à partir des substances simples

Composé	A	B	Composé	A	B
CO	5773	4,664	n-C_4H_{10}	6 589	—19,09
CO_2	20 550	0,148	n-C_5H_{12}	7 645	—24,25
HCl	4 821	0,634	n-C_6H_{14}	8 733	—29,23
H_2O	12 630	—2,320	n-C_8H_{18}	10 900	—39,42
NH_3	2 413	—5,168	CH_3OH	10 550	—8,60
CH_4	3 907	—3,767	C_2H_5OH	12 250	—11,65
C_2H_2	—11 800	3,073	CH_3OCH_3	9 613	—12,48
C_2H_4	—2 740	—2,781	$C_2H_5OC_2H_5$	13 170	—22,74
C_2H_6	4 425	—9,051	HCOH	—1 570	—0,74
C_3H_6 (propène)	—1 066	—7,627	CH_3COH	8 697	—5,82
C_3H_8	5 422	—14,07	CH_3Cl	4 502	—4,00
C_4H_8 (butène-1)	66	—12,51	C_2H_5Cl	5 616	—8,94

Si l'effet thermique et la constante d'équilibre sont connus à une température, on pourra à l'aide de l'équation (XIII.11) ainsi que du diagramme qui lui correspond évaluer la valeur de la constante d'équilibre à une température quelconque et déterminer d'après

les valeurs $(K_a)_{T_1}$ et $(K_a)_{T_2}$ la valeur moyenne de $\Delta H°$ de la réaction dans l'intervalle de température donné.

Cette méthode de calcul de $\Delta H°$ est analogue aux méthodes permettant de déterminer les chaleurs de vaporisation et de dissolution [comparer la figure 163 avec les figures 54 (page 202) et 81

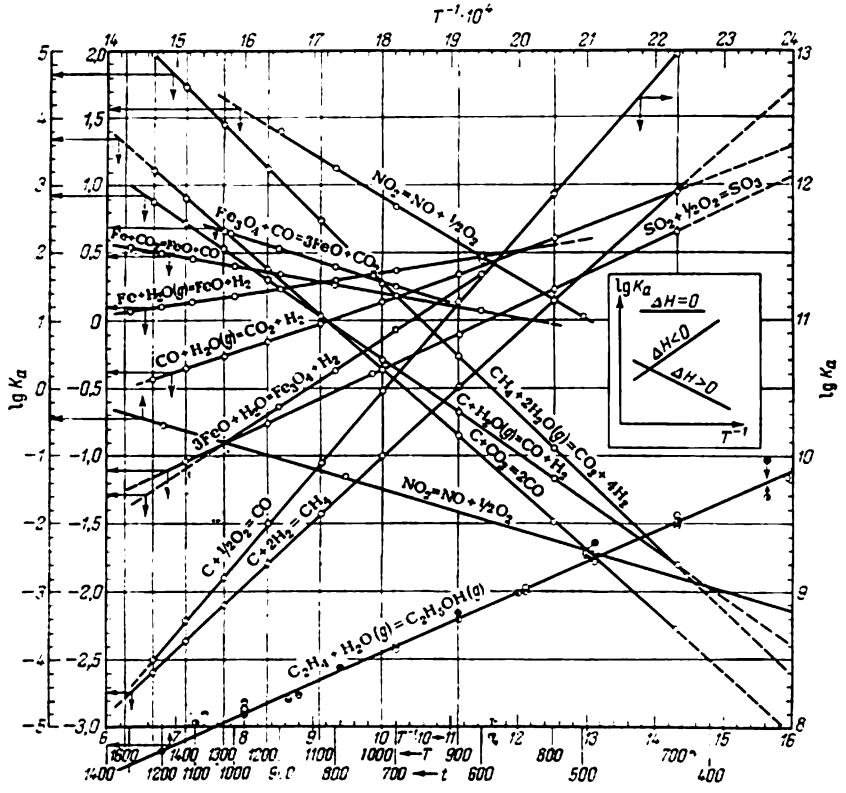


Fig. 163. Variation du logarithme de la constante d'équilibre de quelques réactions en fonction de la température absolue inverse. (En ce qui concerne la réaction $C_2H_4 + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$, on mentionne les données obtenues par différents auteurs).

Vérification de l'équation (XIII 11)

(page 277)]. Dans le cas général, les résultats les plus précis sont obtenus au moyen de (XIII.12) pour les réactions qui ont lieu à des températures relativement basses.

Si l'on connaît les énergies standard de Gibbs et les effets thermiques, il sera plus rationnel de donner à (XIII.12) la forme

$$\lg (K_a)_T - \lg (K_a)_{298} = \Delta H°_{298}/1364 - \Delta H°_{298}/4{,}576T$$

ou conformément à (XIII.8)

$$\lg (K_a)_T = 0{,}0_3 7330\,(\Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{298}) - \Delta H^\circ_{298}/4{,}576T \quad \text{(XIII.13)}$$

Cette équation est utile, car elle permet d'évaluer l'évolution possible de la réaction pour laquelle sont connues les données seulement à $t = 25$. Il va de soi qu'elles sont inexactes surtout à des températures élevées, car lors du calcul d'après (XIII.12) on se sert généralement de la valeur

$$\Delta H^\circ \approx \frac{1}{2}(\Delta H^\circ_{T_1} + \Delta H^\circ_T)$$

tandis que dans (XIII.13) figure un effet thermique correspondant à une des températures extrêmes. Lorsque l'effet thermique est peu important et lorsqu'il change irrégulièrement avec la température, la valeur arithmétique moyenne de ΔH° ne satisfera pas à la relation entre K_a et T.

Si dans l'intervalle de température considéré ΔH° varie de façon linéaire, on pourra mettre en jeu (XIII.12) dans un intervalle plus large, mais dans ce cas ΔH correspondra à la valeur

$$T = T_1 T_2 \frac{\ln T_2/T_1}{T_2 - T_1} \quad \text{(XIII.14)}$$

Exemple 4. A l'aide des données concernant la réaction du cracking du méthane présentées ci-dessous, déterminer la valeur moyenne de ΔH° dans les intervalles de température de 700 à 800, 1100 à 1200 et 1400 à 1500 K. Comparer les résultats de la solution avec ceux du calcul graphique.

T . . .	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
ΔG° . .	3050	550	—2010	—4610	—7220	—9850	—12 500	—15 140	—17 800

Solution. On calcule K_a d'après (XIII.8); à partir de (XIII.12) on obtient respectivement $\Delta H^\circ_1 = 20\,550$, $\Delta H^\circ_2 = 21\,710$ et $\Delta H^\circ_3 = 22\,100$ (l'écart par rapport aux valeurs les plus exactes ne dépasse pas 100 cal). Après avoir construit le diagramme $\lg K_a = \varphi(T^{-1})$ (voir fig. 163), on trouve à partir de l'angle d'inclinaison de la droite conformément à (XIII.11) la valeur moyenne de l'effet thermique de la réaction dans l'intervalle de 700 à 1500 K:

$$\Delta H^\circ = -4{,}576\,\frac{-0{,}95 - 2{,}59}{(14{,}6 - 6{,}67)\,10^{-4}} = 21\,240$$

Exemple 5. Pour les réactions

$$CO + H_2O\,(g) = CO_2 + H_2 \quad \text{(a)}$$

et

$$CH_4 = C + 2H_2 \quad \text{(b)}$$

ΔH°_{1100} et ΔG°_{1100} sont respectivement égaux à —8070 et 21 650 (ΔH°, voir fig. 16, page 74) et 12 500 et 7220 cal/mole.

1. Calculer d'après (XIII.11) $\lg K_a = \varphi(T)$ dans l'intervalle de 700 à 1500 K (tous les 200°) et comparer avec les données de la figure 163.

2. Evaluer la possibilité de calcul à l'aide des valeurs tabulées de ΔH°_{298} et ΔG°_{298}.

Solution. 1. En portant dans (XIII.11) ΔH° et K_a, évalué d'après (XIII.8), on obtient les valeurs du coefficient B dans (XIII.11). Elles sont égales à $-1{,}628$ (a) et $5{,}737$ (b). Par conséquent, pour la réaction (a) $\lg K_a = 1764/T - 1{,}628$ et pour la réaction (b) $\lg K_a = -4732/T + 5{,}737$.

2. Après avoir emprunté aux *Tableaux 1* (page 50) et *14* (page 442) les valeurs de ΔH°_{298} et ΔG°_{298} pour les différents corps, on aura pour la réaction (a)

$$\Delta H^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{298})_{CO_2} - (\Delta H^\circ_{298})_{CO} - (\Delta H^\circ_{298})^g_{H_2O} = -9840$$

et de façon analogue $\Delta G^\circ_{298} = -6843$; pour le second processus $\Delta H^\circ_{298} = 17\,880$ et $\Delta G^\circ_{298} = 12\,146$. Conformément à (XIII.13) ces données aboutissent à ce qui suit:

pour la réaction (a) $\lg K_a = 2151/T - 2{,}197$ et pour la réaction (b) $\lg K_a = -3908/T + 4{,}205$.

Les résultats du calcul sont présentés ci-dessous; ils sont comparés avec les valeurs exactes de $\lg K_a$ (voir fig. 163).

T, K		700	900	1100	1300	1500
	$CO + H_2O\,(g) = CO_2 + H_2$					
$\lg K_a$	valeur exacte	0,96	0,34	−0,02	−0,26	−0,43
	1	0,89	0,33	−0,02	−0,27	−0,45
	2	0,88	0,19	−0,24	−0,54	−0,76
	$CH_4 = C + 2H_2$					
$\lg K_a$	valeur exacte	−0,95	0,49	1,43	2,10	2,59
	1	−1,02	0,48	1,43	2,10	2,58
	2	−1,38	0,14	0,65	1,20	1,60

L'inexactitude du calcul d'après ΔH°_{298} et ΔG°_{298} s'explique par le fait que les données de départ se trouvent bien en dehors des limites de l'intervalle de température examiné. Le premier moyen donne de bons résultats, bien qu'on ait supposé ΔH° invariable dans l'intervalle de température de 800 degrés. Une plus grande précision du calcul pour le second processus s'explique par la variation relativement insignifiante de ΔH° avec T [voir fig. 16 (page 74)].

Exemple 6. Pour la réaction $CO + H_2O\,(g) = CO_2 + H_2$ $(K_a)_{500} = 126{,}0$ et $(K_a)_{1500} = 0{,}3704$. Calculer ΔH° et évaluer sur cet exemple la fiabilité de (XIII.14), si dans l'intervalle de température indiqué ΔH° varie avec T de façon linéaire ($\sim$235 cal tous les 100 degrés).

Solution. En vertu de (XIII.12) $\Delta H^\circ \approx 8690$. Conformément à (XIII.14), $T = 824$ correspond à la valeur trouvée de ΔH°. La valeur exacte de ΔH°_{824}, calculée à l'aide de la loi de Hess (d'après fig. 16), se distingue de la valeur calculée de 0,6 %, alors que la moyenne arithmétique ($\Delta H^\circ_{1000} = 8310$, voir fig. 16) diffère de 4,6 %.

Certaines régularités

Pour les calculs approchés, on met souvent en jeu l'équation

$$\Delta G^\circ = a + bT \qquad \text{(XIII.15)}$$

obtenue en combinant (XIII.8) et (XIII.11).

Cette simplification est tout à fait justifiée en l'absence de données expérimentales fiables, quand, pour le calcul de l'équation $K_a = \varphi(T)$, il faut recourir à des analogies avec d'autres corps ayant des propriétés semblables.

Au lieu de déterminer expérimentalement les propriétés, on utilise souvent les valeurs des propriétés évaluées grâce aux propriétés connues d'un petit nombre de composés d'une classe quelconque ou d'une série homologue. Les données de ce genre se rapportant à ΔG°_{298} sont présentées dans le *Tableau 14*.

Le plus facile est d'établir une régularité pour les composés organiques les plus simples, c'est-à-dire pour les hydrocarbures, d'autant plus que la thermodynamique des hydrocarbures est devenue particulièrement actuelle ces dernières décennies à l'occasion d'une large application d'une série de réactions organiques nouvelles (cracking, pyrolyse, synthèse de l'essence, transformation des oléfines en alcools supérieurs, etc.).

Les données expérimentales concernant la variation de ΔG° en fonction de T sont réunies en une série d'équations empiriques.

Ainsi, on a proposé les équations approchées:

pour les n-alcanes

$$\Delta G^\circ = -10\,550 - 5890n + 25{,}2nT - 2{,}2T \qquad \text{(XIII.16)}$$

pour les 1-alcènes (les α-oléfines)

$$\Delta G^\circ = 20\,321 - 5835n + 24{,}52nT - 33{,}26T \qquad \text{(XIII.17)}$$

pour les alcynes

$$\Delta G^\circ = 70\,425 - 8633n + 26{,}09nT - 67{,}5T \qquad \text{(XIII.18)}$$

et pour les hydrocarbures polyméthyléniques les plus simples

$$\Delta G^\circ = 10\,375 - 8633n + 26{,}09nT - 15{,}19T \qquad \text{(XIII.19)}$$

où n est le nombre d'atomes de carbone dans le composé.

D'après (XIII.16 à 19) l'erreur du calcul atteint approximativement 500 cal/mole.

2. Intégration exacte

En cas de calculs exacts dans de grands intervalles de températures, il faut tenir compte, pour l'intégration de (XIII.9), de la variation de l'effet thermique de la réaction en fonction de la température.

En combinant (XIII.9) avec l'équation $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + \Delta aT + {}^1/_2\,\Delta bT^2 + {}^1/_3\,\Delta cT^3 - \Delta c'/T$ (III.25) et en intégrant on aura

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H^\circ_0}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{dT}{T^2}\int \Delta C_P\,dT + I' =$$

$$= -\frac{\Delta H^\circ_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + \frac{\Delta c'}{2R}T^{-2} + I'$$

ou

$$\lg K_a = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + \frac{\Delta a}{1{,}987}\lg T + \frac{\Delta b}{9{,}150}T + \\ + \frac{\Delta c}{27{,}45}T^2 + \frac{\Delta c'}{9{,}150}T^{-2} + I'' \qquad \text{(XIII.20)}$$

ou conformément à (XIII.8)

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - T\int\frac{dT}{T^2}\int\Delta C_P\,dT + IT = \\ = \Delta H_0^\circ - \Delta aT\ln T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta cT^3 - \frac{1}{2}\Delta c'T^{-1} + IT \qquad \text{(XIII.21)}$$

Les constantes d'intégration de ces équations sont liées par une égalité évidente

$$I = -45{,}76\cdot I'' = -1{,}987\cdot I'$$

L'équation (XIII.21) peut être calculée également par l'intégration directe de (V.26) appliquée à la réaction standard.

Les équations (XIII.20) et (XIII.21) peuvent être mises en jeu pour le calcul uniquement dans l'intervalle de température où les relations pour les capacités calorifiques sont valables.

Pour le calcul de ΔG° et par suite pour le calcul de la constante d'équilibre à une température quelconque, il faut en général connaître :

1) la variation de C_P en fonction de T (théoriquement de C_P° en fonction de T) pour tous les réactifs ;

2) une valeur de ΔH ;

3) la valeur de K_a ou de ΔG° à une température au moins.

Les deux premières exigences sont liées à la nécessité de disposer de la valeur de la constante d'intégration ΔH_0° de l'équation (III.25) (voir page 75). La troisième exigence est conditionnée par le fait qu'avant de procéder au calcul de ΔG° ou de K_a à une température donnée, il convient de déterminer la constante d'intégration de (XIII.20) ou (XIII.21).

En portant $(K_a)_T$ dans (XIII.20) ou bien ΔG_T° dans l'équation (XIII.21), on calcule la constante d'intégration I'' ou I. Après cela, il devient possible de déterminer K_a ou ΔG° à une température quelconque. Les calculs sont simplifiés, si l'on se sert de valeurs tabulées de ΔG_{298}° (page 442) ou bien de moyens de calcul particuliers (voir ci-dessous).

En disposant des valeurs de K_a ou de ΔG° à deux températures et en résolvant les équations (III.25) et (XIII.21), on pourra calculer les deux constantes d'intégration, c'est-à-dire ΔH_0 et I.

En disposant des données tabulées correspondantes on se sert également pour les calculs de l'énergie de Gibbs réduite

$$\frac{G_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} = \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} - S_T^\circ$$

où la température de base T_1 est soit nulle, soit égale à 298 K. Ces fonctions sont généralement tabulées avec un pas de 100 degrés. Elles sont commodes, car contrairement à G_T° et ΔG_T° elles varient peu avec la variation de température, ce qui facilite l'interpolation. Les énergies de Gibbs réduites sont déterminées pour les gaz à l'aide de données spectrales (voir chapitre XV), pour les corps cristallins obéissant à la troisième loi de la thermodynamique, d'après l'équation

$$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T \left(\int_0^T \frac{C_P}{T}\,dT\right) dT - \int_0^T \frac{\int_0^T C_P\,dT}{T}$$

ou

$$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T C_P\,dT - \int_0^T \frac{C_P\,dT}{T}$$

Si l'on dispose des grandeurs $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ pour tous les réactifs, on pourra réaliser le calcul d'après l'équation

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta T\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) - \Delta\,(H_{T_1}^\circ - H_0^\circ) \qquad \text{(XIII.23)}$$

Si les effets thermiques standard sont connus pour une température qui se distingue de la température de base, pour laquelle existent les grandeurs $(G_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/T$, il faudra au lieu de (XIII.23) mettre en jeu les équations

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + T\Delta\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right) + \Delta\,(H_{298}^\circ - H_0^\circ) \qquad \text{(XIII.23a)}$$

et

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + T\Delta\left(\frac{G_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T}\right) \qquad \text{(XIII.23b)}$$

Méthode de la fonction Σ

Si un certain nombre de valeurs de K_a est connu à quelques températures, on pourra mettre en jeu la méthode graphique de calcul simultané de ΔH_0° et de I: écrivant (XIII.20) sous la forme

$$\Sigma = -4{,}576 \lg K_a + 2{,}303 \cdot \Delta a \lg T + \frac{1}{2}\Delta b T + \frac{1}{6}\Delta c T^2 + \frac{1}{2}\Delta c' T^{-2} = \Delta H_0^\circ T^{-1} + I \qquad \text{(XIII.22)}$$

on trouve que le premier membre de (XIII.22) est une fonction linéaire de T^{-1}. Le diagramme $\Sigma = \varphi\,(T^{-1})$ représente une droite, dont la pente est égale à ΔH_0°, tandis que le segment de l'ordonnée découpé par elle est égal à la constante d'intégration I (fig. 164).

Cette dernière peut être également déterminée par un autre moyen : après avoir substitué dans l'équation $\Sigma = \varphi(T)$ la valeur de ΔH_0° trouvée sur le diagramme, calculer pour chaque température la valeur de I, et ensuite prendre la moyenne.

La méthode décrite est particulièrement commode pour le traitement d'un grand nombre de données expérimentales dans le but de

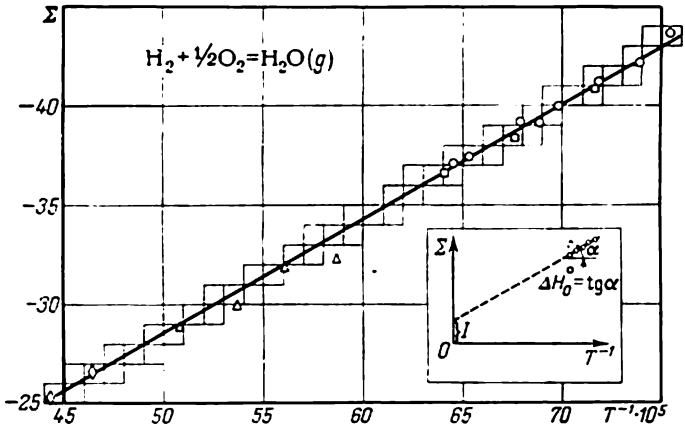


Fig. 164. Fonction Σ en fonction de la température absolue inverse. Vérification de l'équation (XIII.22). (Voir l'exemple 8.)

trouver l'équation exacte $K_a = \varphi(T)$. On pourra aussi l'utiliser pour déterminer $\Delta H^\circ = \varphi(T)$; ceci est indiqué dans les cas où l'on dispose des constantes d'équilibre et des valeurs incontestables de la capacité calorifique des réactifs et où les effets thermiques sont inconnus ou problématiques.

Exemple 7. Trouver l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ pour la réaction $CH_4 + H_2O\,(g) = CO + 3H_2$ si $(K_a)_{1000} = 26{,}56$, $\Delta H^\circ_{298} = 49\,260$ [d'après le *Tableau 1* (page 50) en vertu de la loi de Hess] et si la capacité calorifique des réactifs en fonction de la température est exprimée par les équations :

$$(C_P)_{CO} = 6{,}25 + 2{,}091\cdot10^{-3}T - 0{,}459\cdot10^{-6}T^2$$
$$(C_P)_{H_2} = 6{,}88 + 0{,}066\cdot10^{-3}T + 0{,}279\cdot10^{-6}T^2$$
$$(C_P)_{CH_4} = 3{,}422 + 17{,}845\cdot10^{-3}T - 4{,}165\cdot10^{-6}T^2$$
$$(C_P)^g_{H_2O} = 7{,}219 + 2{,}374\cdot10^{-3}T + 0{,}267\cdot10^{-6}T^2$$

Solution.

$$\Delta C_P = [(C_P)_{CO} + 3\,(C_P)_{H_2}] - [(C_P)_{CH_4} + (C_P)^g_{H_2O}] =$$
$$= 16{,}249 - 17{,}930\cdot10^{-3}T + 4{,}276\cdot10^{-6}T^2$$

En portant dans (III.25) les valeurs de $\Delta H^\circ_{298} = 49\,260$, $\Delta a = 16{,}249$, $\Delta b = -17{,}930\cdot10^{-3}$ et $\Delta c = 4{,}276\cdot10^{-6}$, on trouve $\Delta H_0^\circ = 45\,174$. Alors, on

écrira l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ sous la forme:

$$\Delta G^\circ = 45\,174 - 16{,}249T \ln T + 8{,}965 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}712 \cdot 10^{-6} T^3 + IT$$

En portant dans cette équation la valeur $\Delta G^\circ_{1000} = -6517$ calculée d'après la grandeur K_a à l'aide de (XIII.8), on trouve la constante d'intégration $I = 52{,}318$. Par conséquent, pour le processus de conversion du méthane par la vapeur d'eau

$$\Delta G^\circ = 45\,174 - 37{,}42T \lg T + 8{,}965 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}712 \cdot 10^{-6} T^3 + 52{,}318T$$

C'est pourquoi conformément à (XIII.8) l'équation (XIII.20) prendra la forme:

$$\lg K_a = -\frac{9872{,}8}{T} + 8{,}1794 \lg T - 1{,}9596 \cdot 10^{-3} T + 0{,}1556 \cdot 10^{-6} T^2 - 11{,}433$$

Ci-dessous, on donne la comparaison des résultats du calcul de ΔG° d'après l'équation trouvée avec les données les plus authentiques:

T	300	700	1100	1500
ΔG°_{cal}	33 868	11 436	—12 577	—36 869
ΔG°_{exact}	33 873	11 437	—12 563	—36 869

Exemple 8. L'étude de l'équilibre de la réaction $H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O$ (g) nous a donné les résultats suivants:

T	1325	1354	1393	1397	1433	1455	1474	1480	1531
$K_a \cdot 10^{-5}$ . .	76,5	41,3	24,7	20,5	13,5	8,35	8,45	5,66	3,47
T	1550	1561	1705	1783	1863	1968	2155	2257	
$K_a \cdot 10^{-5}$ . .	29,1	22,6	2,3	1,82	6,70	3,79	10,94	5,90	

En mettant en jeu la méthode de la fonction Σ, trouver l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ pour le processus indiqué. Considérer que

$$(C_P)^g_{H_2O} = 8{,}22 + 0{,}15 \cdot 10^{-3} T + 1{,}34 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$(C_P)_{H_2} = 6{,}62 + 0{,}81 \cdot 10^{-3} T$$

$$(C_P)_{O_2} = 6{,}26 + 2{,}746 \cdot 10^{-3} T - 0{,}770 \cdot 10^{-6} T^2$$

Solution. Etant donné que

$$\Delta C_P = -1{,}53 - 2{,}033 \cdot 10^{-3} T + 1{,}725 \cdot 10^{-6} T^2$$

l'équation (XIII.22) prend la forme:

$$\Sigma = -4{,}576 \lg K_a - 3{,}524 \lg T - 1{,}0165 \cdot 10^{-3} T + 0{,}2875 \cdot 10^{-6} T^2 = \Delta H^\circ_0 \cdot T^{-1} + I$$

Après avoir calculé la valeur de Σ aux températures données dans l'énoncé du problème, on construit le diagramme $\Sigma = \varphi(T^{-1})$ (voir fig. 164, où sont notés les résultats obtenus aux études différentes). Tracer par les points trouvés de cette manière une droite dont la pente donne conformément à (XIII.22) $\Delta H^\circ_0 \approx -57\,500$, tandis que le segment coupé sur l'axe des ordonnées donne la constante $I = -0{,}10$ (pour évaluer cette dernière grandeur, il convient de prolonger l'axe des abscisses jusqu'à la valeur $T^{-1} = 0$, comme on le voit sur le dessin porté en marge de la figure 164). Il en résulte que

$$\Delta G^\circ = -57\,500 + 3{,}524T \lg T + 1{,}0165 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0{,}2875 \cdot 10^{-6} T^3 - 0{,}10T$$

Pour la vérification, on détermine la valeur de $\Delta H^\circ_0 = -57\,265$ d'après (III.25) à l'aide des valeurs de $\Delta C_P = \varphi(T)$ et $\Delta H^\circ_{298} = -57\,796$ (voir *Tableau 1*);

cette valeur coïncide dans les limites des erreurs des données initiales avec la valeur adoptée pour cette constante. Si d'après la valeur la plus certaine de $\Delta G^\circ_{298} = -54\,638$ (voir *Tableau 15*, page 446) et d'après $\Delta H_0 = -57\,265$, l'on calcule à l'aide de (XIII.22) la constante d'intégration I, elle s'avérera égale à $-0{,}174$. Bien que cette valeur se distingue considérablement de celle qui a été calculée d'après le diagramme $\Sigma = \varphi(T^{-1})$, elle est petite, et la divergence, égale en général à $0{,}074\,T$, constituera seulement 220 cal même à $T = 3000$. C'est pourquoi dans les calculs approchés, on pourra généralement négliger le dernier terme de l'équation trouvée $\Delta G^\circ = \varphi(T)$.

Certaines régularités

On peut poser à la base du calcul de $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ l'hypothèse que l'énergie standard de formation de Gibbs est conditionnée par la nature et le nombre de liaisons atomiques dans la molécule du composé, i. e. attribuer à chaque type de liaison une valeur déterminée de l'énergie de formation de Gibbs. Par l'addition de ces valeurs, on peut trouver ΔG° pour le corps considéré (cette méthode est analogue à la méthode de calcul de ΔH examinée à la page 52).

Les valeurs de ΔG° pour différentes liaisons peuvent être calculées à partir des équations $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ les plus exactes pour les corps correspondants. Ainsi, par exemple, en divisant par 4 l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ pour le méthane, on obtient l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ pour la liaison C—H. Ensuite en soustrayant ΔG°_{C-H} de l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ pour l'octane 18 et en divisant le résultat par 7, on obtiendra ΔG°_{C-C}. De cette manière, on pourra trouver les équations approchées pour ΔG° des autres liaisons (V. Falkovski, 1948):

$$\left.\begin{aligned}
\Delta G^\circ_{C-H} &= -3344{,}5 + 2{,}97T\ln T - 2{,}25\cdot 10^{-3}T^2 + \\
&\quad + 0{,}188\cdot 10^{-6}T^3 - 13{,}68T \\
\Delta G^\circ_{C-C} &= 4437 + 0{,}421T\ln T + 1{,}7\cdot 10^{-3}T^2 - \\
&\quad - 0{,}62\cdot 10^{-6}T^3 + 9{,}53T \\
\Delta G^\circ_{C=C} &= 28\,024 + 2{,}75T\ln T - 1{,}4\cdot 10^{-3}T^2 - \\
&\quad - 0{,}80\cdot 10^{-6}T^3 - 24{,}86T \\
\Delta G^\circ_{C-CH_3} &= -7624 + 10{,}42T\ln T - 5{,}7\cdot 10^{-3}T^2 - \\
&\quad - 0{,}15\cdot 10^{-6}T^3 - 36{,}12T \\
\Delta G^\circ_{C-OH} &= -34\,984 + 5{,}18T\ln T - 3{,}3\cdot 10^{-3}T^2 - \\
&\quad - 0{,}311\cdot 10^{-6}T^3 - 18{,}6T \\
\Delta G^\circ_{C-C\langle^{C}_{H}} &= 22\,933 - 12{,}91T\ln T + 6{,}84\cdot 10^{-3}T^2 - \\
&\quad - 0{,}56\cdot 10^{-6}T^3 + 50{,}13T \\
\Delta G^\circ_{C-COOH} &= -89\,867 + 6{,}29T\ln T - 6{,}8\cdot 10^{-3}T^2 - \\
&\quad - 0{,}56\cdot 10^{-6}T^3 - 7{,}37T
\end{aligned}\right\} \quad \text{(XIII.24)}$$

Les équations simplifiées ont pour certaines liaisons la forme suivante :

$$\left.\begin{aligned}\Delta G^\circ_{C-C} &= -3845 + 3{,}0T \ln T - 2\cdot 10^{-3}T^2 - 13{,}7T\\ \Delta G^\circ_{C-H} &= 4440 + 0{,}4T \ln T + 2\cdot 10^{-3}T^2 + 9{,}5T\\ \Delta G^\circ_{C=C} &= 28\,020 + 2{,}8T \ln T - 1\cdot 10^{-3}T^2 - 24{,}9T\\ \Delta G^\circ_{C-CH_3} &= -7{,}620 + 10{,}4T \ln T - 6\cdot 10^{-3}T^2 - 36{,}1T\end{aligned}\right\} \quad \text{(XIII.24a)}$$

On peut évaluer la valeur de ΔG°_T de formation des composés organiques à partir de sa variation due au changement de structure de la molécule, en particulier d'après la méthode de Van Krevelen et de Chermin, qui ont recommandé les constituants de groupe des coefficients de l'équation (XIII.15). Ceux-ci figurent dans le *Tableau 14* ; ils sont approximatifs et dans la plupart des cas ils peuvent servir uniquement pour les calculs approchés. Des données plus sûres peuvent être obtenues d'après l'équation (V.22) à l'aide des valeurs approchées de ΔH°_{298} et ΔS°_{298} calculées suivant les méthodes exposées respectivement aux pages 53-55, 485.

Exemple 9. Evaluer ΔG°_{1000} pour la formation de C_4H_{10} à partir des corps simples d'après les équations (XIII.16), (XIII.24) et (XIII.24a).

Solution. D'après (XIII.16)

$$\Delta G^\circ_{1000} = -10\,550 - 5890\cdot 4 + 25{,}2\cdot 4\cdot 1000 - 2{,}2\cdot 1000 = 64\,490$$

D'après (XIII. 24)

$$\Delta G^\circ = 10\Delta G^\circ_{C-H} + 3\Delta G^\circ_{C-C} = -20\,134 + 30{,}963T \ln T -$$
$$-17{,}4\cdot 10^{-3}T^2 + 0{,}02\cdot 10^{-6}T^2 - 108{,}21T$$

d'où $\Delta G^\circ_{1000} = 68\,200$.

D'après (XIII. 24a)

$$\Delta G^\circ = -25\,130 + 31{,}2T \ln T - 14\cdot 10^{-3}T^2 - 108{,}5T$$

d'où $\Delta G^\circ_{1000} = 67\,930$. Le calcul exact donne

$$\Delta G^\circ_{1000} = 64\,500.$$

§ 5. CALCUL INDIRECT DE L'ÉQUILIBRE

1. Energies de Gibbs standards

La variation d'énergie de Gibbs peut être calculée pour n'importe quelles températures et pressions, c'est pourquoi il suffit que soient connues les grandeurs ΔG rapportées à une pression et à une température. On se sert en général de la grandeur ΔG°_{298}. Une telle systématisation du matériel rend impossibles des erreurs qui auraient pu surgir si les valeurs de ΔG étaient rapportées aux différents états du corps, même suffisamment proches l'un de l'autre.

Tableau 14

Constituants de groupe et corrections pour l'écart dans la structure de l'hydrocarbure pour le calcul de $(\Delta G^{\circ}_{T})_{form}$ (en kcal/mole) d'après Chermin

A. Coefficients des constituants de groupe de l'équation (XIII.15) pour les alcanes, naphtènes, alcènes, alcynes et hydrocarbures aromatiques

Groupes	$T = 300$ à 600		$T = 600$ à 1500	
	A	$B \cdot 10^2$	A	$B \cdot 10^2$
CH_4	−18,719	2,180	−21,161	2,587
$-CH_3$	−10,833	2,176	−12,393	2,436
$>CH_2$	−5,283	2,443	−5,913	2,548
$>CH$	−0,756	2,942	−0,756	2,942
$>C<$	3,060	3,636	3,840	3,506
$H_2C=CH_2$	11,653	1,552	9,451	1,889
$H_2C=C<^{H}$	14,281	1,642	13,513	1,770
$H_2C=C<$	16,823	1,864	15,785	2,037
$H>C=C<^{H}$ (*cis*)	18,407	1,834	16,781	2,114
$H>C=C^{H}$ (*trans*)	17,019	2,007	16,755	2,051
$H>C=C<$	20,273	2,306	19,913	2,366
$>C=C<$	23,955	2,839	25,731	2,543
$H_2C=C=CH_2$	45,293	1,010	43,439	1,319
$H_2C=C=C<^{H}$	48,871	1,063	48,133	1,186
$H_2C=C=C<$	51,159	1,481	51,159	1,481
$H>C=C=C<$	53,176	1,528	52,690	1,609
$HC\equiv$	27,104	−0,775	26,678	−0,704
$-C\equiv$	27,478	−0,617	27,346	−0,595
$HC<$ (aromatiques)	3,100	0,610	2,536	0,704
$-C<$ (idem)	5,280	0,994	5,634	0,935
$\leftarrow C<$	2,260	0,553	2,566	0,502

Groupes	$T = 300$ à 600		$T = 600$ à 1500	
	A	$B \cdot 10^2$	A	$B \cdot 10^2$
Alcènes conjugués :				
$H_2C \leftrightarrow$	9,634	1,088	8,980	1,197
$HC\nearrow\searrow$	3,100	0,610	2,536	0,704
$HC\nearrow\diagdown$	12,302	1,438	12,408	1,420
$\leftarrow C\nearrow\diagdown$	5,280	0,994	5,634	0,935

B. Coefficients des corrections pour l'écart dans la structure des alcanes, naphtènes et hydrocarbures aromatiques

Correction	$T = 300$ à 600		$T = 600$ à 1500	
	A	$B \cdot 10^2$	A	$B \cdot 10^2$
Ramification dans les alcanes :				
chaîne latérale avec 2C et plus	1,31	0,0	1,31	0,0
3 $CH\leftarrow$ adjacents	2,312	0,0	2,312	0,0
$\rightarrow CH$ et $\rightarrow C\leftarrow$ adjacents	1,625	0,0	1,625	0,0
2 $\rightarrow C\leftarrow$ adjacents	2,543	0,0	2,543	0,0
Formation des noyaux naphténiques :				
trigonaux	27,215	—3,147	26,495	—3,027
tétragonaux	25,689	—2,901	24,459	—2,696
pentagonaux	5,511	—2,583	3,417	—2,234
hexagonaux	—0,707	—1,623	—1,145	—1,550
du cyclopentène	3,455	—2,448	2,189	—2,237
du cyclohexène	—1,043	—2,070	—0,737	—2,121
Ramification dans les naphtènes :				
noyau pentagonal				
un groupe	—0,665	—0,065	—0,443	—0,102
deux groupes dans la position 1,1	—1,880	—0,138	—1,112	—0,266
1,2 *cis*	—1,485	0,245	—0,939	—0,159
1,2 *trans*	—2,163	—0,138	—1,377	—0,269
1,3 *cis*	—1,423	0,0	—0,637	—0,131
1,3 *trans*	—1,888	—0,138	—1,048	—0,278
noyau hexagonal				
un groupe	—0,370	—0,106	0,452	—0,243
deux groupes dans la position 1,1	—1,722	0,0	—0,432	—0,215
1,2 *cis*	—0,500	0,0	1,432	—0,322
1,2 *trans*	—2,003	—0,138	—0,173	—0,443
1,3 *cis*	—3,055	0,0	—1,687	—0,228
1,3 *trans*	—1,718	0,0	0,262	—0,330
1,4 *cis*	—1,152	0,0	0,0	—0,192
1,4 *trans*	—3,125	0,034	—1,205	—0,286

Suite

Correction	$T = 300$ à 600		$T = 600$ à 1500	
	A	$B \cdot 10^2$	A	$B \cdot 10^2$
Ramification dans les cycles aromatiques :				
position 1,2	0,955	0,055	1,687	—0,067
1,3	0,352	—0,057	0,574	—0.094
1,4	—0,183	0,105	0,615	—0,028
1,2,3	1,453	—0,112	1,039	—0,043
1,2,4	0,297	—0,070	0,243	—0,061
1,3,5	—0,320	—0,137	—0,436	—0,116
1,2,3,4	3,664	—0,007	4,456	—0,139
1,2,3,5	2,861	0,025	3,359	—0,058
1,2,4,5	2,736	—0,150	3,072	—0,206
5 substitutions	4,400	0,091	5,468	—0,087
6 substitutions	8,254	0,260	10,006	—0,032

C. Coefficients des constituants de groupe des groupes non carboniques

Groupe	$T = 300$ à 600		$T = 600$ à 1500	
	A	$B \cdot 10^2$	A	$B \cdot 10^2$
H_2O	—58,076	1,154	—59,138	1,136
$-O-$	—15,790	—0,85		
$O\nearrow\searrow$	—18,37	0,80	—16,07	0,40
H_2CO	—29,118	0,653	—30,327	0,854
$HC\overset{/}{=}O$	—29,16	0,663	—30,102	0,802
$>C=O$	—28,08	0,91	—28,08	0,91
$HC(OH)=O$	—87,66	2,473	—90,569	2,958
$-C(OH)=O$	—98,39	2,86	—98,83	2,93
$-C(O-)=O$	—92,62	2,61	—92,62	2,61
$H_2C=CO$	—14,515	0,295	—14,515	0,295
$HC\overset{/}{=}C=O$	—12,86	0,46	—12,86	0,46
$>C=C=O$	—9,62	0,72	—9,38	0,73
HCN	31,179	—0,826	30,874	—0,775

Suite

Groupe	$T = 300$ à 600		$T = 600$ à 1500	
	A	$B \cdot 10^2$	A	$B \cdot 10^2$
$-C \equiv N$	30,75	−0,72	30,75	−0,72
$-N=C\langle$	46,32	−0,89	46,32	−0,89
NH_3	−11,606	2,556	−12,972	2,784
$-NH_2$	2,82	2,71	−6,78	3,98
$\rangle NH$	12,93	3,16	12,93	3,16
$\rangle N-$	19,46	3,82	19,46	3,82
$N\nearrow\searrow$	11,32	1,11	12,26	0,96
$-NO_2$	−9,0	3,70	−14,19	4,38
HF	−64,476	−0,145	−64,884	−0,081
F−	−45,10	−0,20		
HCl	−22,10	−0,215	−22,460	−0,156
−Cl	−8,25	0,0	−8,25	0,0
HBr	−12,533	−0,234	−13,010	−0,158
−Br	−1,62	−0,26	−1,62	−0,26
HI	−1,130	−2,215	−1,718	−0,176
−I	7,80	0,0	7,80	0,0
H_2S	−20,552	1,026	−21,366	1,167
−S−	−3,32	1,42	−3,32	1,44
$S\nearrow\searrow$	−0,97	0,51	−0,65	0,44
−S− S−	−18,606	2,664	−18,204	2,597
−SH (*prim*)	−11,827	0,975	−11,815	0,973
=SO	−30,19	3,39	−30,19	3,39
$=SO_2$	−82,58	5,58	−80,69	5,26
−OH (*prim*)	−42,959	1,134	−43,103	1,158
−OH (*sec*)	−44,538	1,18	−44,232	1,136
−OH (*tert*)	−49,407	1,020	−49,193	1,001
−OH (arylique)	−45,644	1,533	−45,506	1,510
Noyaux :				
$-C-C-$ (O)	12,86	−0,63	12,86	−0,63
$C-C$ / $C-C$ O	−5,82	0,25	−3,53	−0,16

Les grandeurs ΔG°_{298} (*Tableau 15* et *Appendice 1*) représentent la variation d'énergie de Gibbs qui serait observée dans le processus isothermique à condition que les corps simples dépensés et les composés obtenus se trouvent chacun à une pression de 1 atm (plus exactement, pour des activités égales à l'unité), les premiers se trouvant dans des modifications stables à $t = 25$ et $P = 1$. Si les réactifs se trouvent dans un mélange ou dans une solution, il faut également indiquer c standard (en cas de solutés $N_i = 1$; voir page 49).

Tableau 15

Energies standard de Gibbs (en kcal/mole) de formation de certains corps *

Corps	ΔG°_{298}	Corps	ΔG°_{298}
CO (g)	—32,778	NO (g)	20,693
CO_2 (g)	—94,259	NO_2^- (s)	—8,86
$CaCO_3$ (c)	—269,78	SO_2 (g)	—71,752
H (g)	48,582	CH_4 (g)	—12,146
HBr (g)	—12,75	C_2H_2 (g)	49,827
HBr (s)	—24,88	C_2H_4 (g)	16,334
HCl (g)	—22,78	C_2H_6 (g)	—7,883
HNO_3 (s)	—20,67	C_6H_6 (l)	29,72
H_2O (g)	—54,638	CH_3OH (l)	—39,94
H_2O (l)	—56,703	CH_3COOH (l)	—93,06
H_2S (g)	—8,081	C_2H_5OH (l)	—41,64
NH_3 (g)	—3,993	C_6H_5Cl (l)	21,32
NH_3 (s)	—6,37	$C_6H_5NO_2$ (l)	34,95
NH_4^+ (s)	—19,00	$C_6H_5NH_2$ (l)	35,63

* Voir également l'*Appendice 1*.

Si, dans les conditions standard, le gaz réel s'écarte notablement de l'état idéal, il faudra introduire une correction d'après l'équation (V.25) *.

La valeur de ΔG°_{298} pour les ions (voir l'*Appendice 1*) est rapportée à la valeur de cette grandeur pour l'ion hydrogène, prise égale à zéro. En qualité d'état standard pour les ions on a adopté leur état dans une solution aqueuse idéale hypothétique de concentration molaire. L'unification considérée est importante non seulement parce que ΔG°_{298} (ou dans le cas général ΔG°_T) ** est directement lié à la constante d'équilibre chimique, mais aussi pour une autre raison : la différence

* On peut ne pas apporter de corrections à ΔH pour la non-idéalité (lors du passage à l'état standard), car, conformément à l'équation (IV.23), l'enthalpie ne varie avec la hausse de la pression qu'à des pressions très grandes.

** Leurs valeurs sont données dans la littérature de référence.

dans les valeurs de ΔG°_{298} (ΔG°_T) de formation de deux corps, de même que la différence dans les valeurs de ΔH°_{298} (ΔH°_T) reflète uniquement la différence dans la nature de ces corps.

Il convient de se rappeler que la température, à laquelle a lieu une majorité écrasante de processus chimiques, est de beaucoup supérieure à 25 °C, et c'est pourquoi il faut agir avec précaution en extrapolant les résultats du calcul à de hautes températures. Les réactions de la synthèse d'un grand nombre de corps dans les conditions standard sont hypothétiques. Toutefois, ceci ne peut empêcher le calcul de ΔG°_{298}, car la variation d'énergie de Gibbs ne dépend pas de la voie de transition. D'un autre côté, si les tableaux contenaient les valeurs de ΔG°_{298} uniquement pour les corps stables dans les conditions standard, il faudrait, pour un grand nombre de réactions, prendre en considération lors des calculs des corrections non seulement pour la température et la pression, qui se distinguent de la température et de la pression standard, mais aussi pour la transition à d'autres phases. Cette dernière condition n'est pas commode, et c'est pourquoi on préfère introduire d'avance dans les tableaux des phases instables. Expliquons-le par un exemple.

Dans tous les calculs, on opère pour H_2O (g) avec la grandeur ΔG°_{298}, quoique l'état de la vapeur d'eau sous forme de gaz idéalisé à $P = 1$ et $t = 25$ soit expérimentalement irréalisable. En effet, à 25 °C la vapeur qui possède une pression beaucoup plus basse que 1 atm se condense spontanément, car la pression de la vapeur d'eau saturante est égale à $t = 25$ seulement à 0,03126 atm. Mais dans ces conditions les propriétés thermodynamiques de la vapeur peuvent être trouvées expérimentalement. Pour la conversion, on met en jeu l'équation

$$(\Delta G^\circ_{298})^g = (\Delta G^\circ_{298})^l + 1364 \lg (1/P_{298}) \qquad \text{(XIII.25)}$$

où P_{298} est la pression de la vapeur saturante du corps donné à $t = 25$.

Exemple 10. A partir des données fournies par le *Tableau 15*, calculer ΔG°_{298} pour la réaction $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (g).

Solution. Sur le *Tableau 15*, on a pour la réaction $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (l)

$$\Delta G^\circ_{298} = -39\,940 - (-32\,778) = -7162$$

$(P_{CH_3OH})_{298} = 0{,}15$, d'où conformément à l'équation (XIII.25) pour le processus CH_3OH (l) $= CH_3OH$ (g) on aura : $\Delta G^\circ_{298} = -4{,}576 \cdot 298{,}2 \cdot \lg 0{,}15 = 1120$. Par conséquent, pour la synthèse du méthanol gazeux $\Delta G^\circ_{298} = -7162 + 1120 = -6042$.

2. Calcul de la constante d'équilibre

La grandeur ΔG°_{298} pour le processus considéré peut être calculée d'après une règle analogue à celle qui fut mise en jeu pour le calcul des effets thermiques (voir chapitre III, division 1). Ceci est aussi une méthode permettant le calcul de la constante d'équilibre (lors

de la combinaison, il faut que tous les corps dans toutes les réactions soient à P et T identiques et aux mêmes états d'agrégation).

Pour la réaction

$$bB + cC + \ldots = rR + sS + \ldots$$

$$\Delta G_T^\circ = [r(\Delta G_R^\circ)_T + s(\Delta G_S^\circ)_T + \ldots] - [b(\Delta G_B^\circ)_T + c(\Delta G_C^\circ)_T + \ldots]$$

ou conformément à (XIII.8)

$$(K_a)_T = \frac{(K_a)_R^r \cdot (K_a)_S^s \ldots}{(K_a)_B^b \cdot (K_a)_C^c \ldots}$$

où ΔG_i° et $(K_a)_i$ correspondent aux réactions de formation des composés respectifs à partir des corps simples.

Un tel calcul peut être réalisé pour une température T quelconque si l'on dispose des valeurs de ΔG_T° (K_T) pour tous les réactifs, ainsi que pour un certain intervalle de température, lorsqu'on réunit les équations $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ [ou $K_a = \varphi(T)$] pour les différents processus.

La méthode de calcul indirecte fournit des conclusions exhaustives en un minimum de temps en ce qui concerne un grand nombre de réactions, sans qu'on ait besoin de recourir à l'expérience. Cette méthode a une grande importance pour les calculs des équilibres complexes, quand plusieurs réactions ont lieu simultanément (chapitre XIV, division 4). Il est tout à fait naturel qu'elle soit particulièrement utile quand il est difficile ou totalement impossible d'étudier l'équilibre d'une réaction considérée. En outre, si les grandeurs qui sont à la base du calcul ont une grande précision, la méthode indirecte donne la possibilité de vérifier la vraisemblance des différentes données et d'évaluer ainsi l'authenticité de tel ou tel moyen d'étude de l'équilibre.

Exemple 11. Pour les réactions

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad \text{(a)}$$

$$2C + 2H_2 = C_2H_4 \qquad \text{(b)}$$

on a proposé respectivement les équations suivantes:

$$\lg (K_a)_a = 6366/T - 2{,}961 \lg T + 0{,}0_3 7668T - 0{,}0_6 1764T^2 + 2{,}3$$

$$\lg (K_a)_b = -2413/T - 5{,}589 \lg T + 0{,}001025T + 0{,}0_6 175T^2 + 13{,}0$$

Trouver les équations (XIII.20) et (XIII.21) pour la réaction

$$2C + 3H_2 = C_2H_6 \qquad \text{(c)}$$

Solution. Puisque la réaction (c) est la somme des réactions (a) et (b), on a

$$(K_a)_c = (K_a)_a \cdot (K_a)_b \quad \text{et} \quad \lg (K_a) = \lg (K_a)_a + \lg (K_a)_b$$

c'est-à-dire

$$\lg (K_a)_c = 3953/T - 8{,}55 \lg T + 0{,}0017918T - 0{,}0_8 14T^2 + 15{,}3$$

d'où

$$\Delta G_c^\circ = -18\,085 + 39{,}116T \lg T - 0{,}008198T^2 + 0{,}0_8 8064T^3 - 70{,}0T$$

§ 6. ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET LOI THERMIQUE

1. Réactions dans les systèmes condensés

Les équations obtenues auparavant donnent la possibilité de calculer la constante d'équilibre pour une température quelconque, mais à condition que cette constante soit déterminée à une température au moins: il est impossible de calculer d'avance la valeur de la constante I dans (XIII.21), car on ne sait pas par quelles propriétés des réactifs elle est conditionnée. Comme elle est indépendante de la température, elle varie selon les différentes réactions. Autrement dit, l'indétermination de I empêche la recherche de ΔG par intégration de l'équation (V.26). Elle ne peut être déterminée à l'aide du premier et du deuxième principe de la thermodynamique, qui donnent uniquement une relation différentielle pour l'affinité chimique (l'étude de la réaction dans la pile galvanique n'est possible que pour un petit nombre de processus). Par conséquent, il est impossible de résoudre le problème du calcul de l'équilibre sous forme

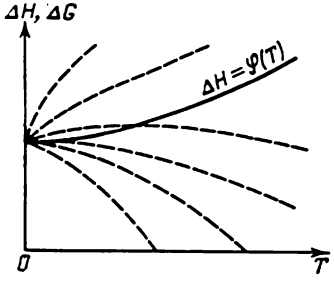


Fig. 165. Courbes $\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ dans le domaine des basses températures.

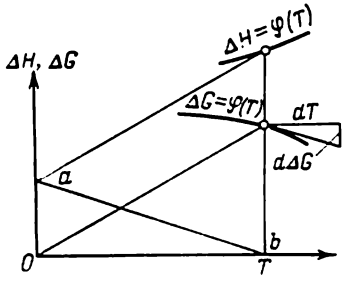


Fig. 166. Schéma de construction de la courbe $\Delta G = \varphi(T)$ d'après la courbe $\Delta H = \varphi(T)$.

générale à l'aide du premier et du deuxième principe de la thermodynamique. Ceci découle également du fait que l'égalité $\Delta G = \Delta H$ n'est observée que dans deux cas particuliers (voir page 419).

La tentative de déterminer I à l'aide des conditions initiales n'aboutit pas à des résultats positifs: l'équation (V.26) écrite sous la forme

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT$$

donne à $T = 0$ une indétermination qu'il est impossible de lever sans admissions supplémentaires. Ainsi, il n'est pas possible de calculer ΔG_T d'après les valeurs de ΔG_0.

Tout ceci est illustré avec évidence par la figure 165. L'allure de la courbe $\Delta H = \varphi(T)$ est évidente grâce aux données thermiques,

mais la présence de I rend la position de la courbe $\Delta G = \varphi(T)$ indéterminée. La constante ne peut être choisie arbitrairement, elle doit avoir une valeur bien déterminée, autrement ΔG ne peut généralement être une fonction uniforme de la température. Sans données expérimentales, il est impossible de choisir une courbe quelconque ΔG parmi le nombre infini de courbes qui se distinguent par la grandeur I. Si la valeur de la constante d'équilibre est connue à une température quelconque, on peut trouver la courbe réelle. En effet, connaissant $(K_a)_T$ et par suite ΔG_T, on peut trouver pour une valeur donnée de I le sens de la courbe $\Delta G = \varphi(T)$, car conformément à (V.26), il est seulement indispensable de transférer la différence $\Delta H - \Delta G$ de l'origine des coordonnées vers le haut (fig. 166). La ligne ab donne le sens de la tangente à la courbe ΔG pour ΔG_T, car $\partial(\Delta G)/\partial T = aO : Ob$. En construisant par déplacement successif les tangentes à la courbe, on pourra tracer la courbe totale $\Delta G = \varphi(T)$.

Loi thermique

Nernst émit en 1906 l'hypothèse que les courbes $\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ ont à $T = 0$ une tangente commune, c'est-à-dire

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \qquad \text{(XIII.26)}$$

Les indices P (et °) peuvent être négligés, car dans les systèmes condensés ΔH et ΔG ne dépendent pratiquement pas de la pression. C'est pourquoi on peut admettre que la seule restriction imposée aux valeurs $\partial(\Delta H)/\partial T$ et $\partial(\Delta G)/\partial T$ consiste dans le fait qu'elles sont rapportées au domaine des températures voisines de $T = 0$.

Il résulte de (V.26) que la dérivée $\partial(\Delta G)/\partial T$ se transforme à $T = 0$ en une indétermination, car

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{T\to 0} = \frac{(\Delta G)_{T\to 0} - (\Delta H)_{T\to 0}}{0} = \frac{0}{0}$$

Mais en prenant pour lever l'indétermination le rapport des limites des dérivées du numérateur et du dénominateur de (V.26), on trouvera conformément à (XIII.26) que

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{T\to 0} = \frac{[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T\to 0} - [\partial(\Delta H)/\partial T]_{T\to 0}}{(\partial T/\partial T)_{T\to 0}} = 0$$

C'est pourquoi (XIII.26) peut être définitivement écrite sous la forme :

$$\lim_{T\to 0}\partial(\Delta H)/\partial T = \lim_{T\to 0}\partial(\Delta G)/\partial T = 0 \qquad \text{(XIII.27)}$$

ou conformément à (III.22) et (V.24)

$$\lim_{T\to 0}\Delta C_P = \lim_{T\to 0}\Delta S = 0 \qquad \text{(XIII.28)}$$

Les équations (XIII.27) et (XIII.28) représentent la forme initiale de la *loi thermique* (du *théorème de Nernst*). Par son sens même elle se rapporte uniquement aux systèmes condensés.

La loi thermique peut être considérée comme une extension du principe de Berthelot de $T = 0$ à $T > 0$. Enoncée d'abord sous forme d'hypothèse, cette loi obtint bientôt une confirmation expérimentale. Il s'est avéré que lors des réactions qui ont lieu entre les corps purs cristallins et liquides, la différence entre ΔH et ΔG n'est pas grande, et sa variation avec la variation de température dans le domaine des basses températures est insignifiante.

De (XIII.28) il résulte que la capacité calorifique du système condensé à $T \to 0$ ne doit pas changer lors de la réaction. C'est pourquoi la règle d'additivité des capacités calorifiques (voir page 68) n'est exacte qu'au zéro absolu et dans son voisinage. (On aurait pu obtenir des conclusions analogues pour une capacité calorifique à volume constant.)

L'équation (XIII.28) montre également qu'un *processus se déroulant dans des systèmes condensés à zéro absolu et près de zéro absolu a lieu sans variation d'entropie.* Pour cette raison, l'adiabate et l'isotherme coïncident à $T = 0$.

A l'origine, l'idée de la nouvelle loi fut exprimée à l'aide de l'égalité $(\Delta G)_{T\to 0} = (\Delta H)_{T\to 0}$ et de l'équation (XIII.26).

Par la suite, on est arrivé à démontrer que son essence peut se réduire à la condition

$$[\partial (\Delta G)/\partial T]_{T\to 0} = 0$$

Il semblait qu'en dépit de (XIII.27), l'égalité $[\partial (\Delta H)/\partial T]_{T\to 0} = 0$ aurait pu également avoir lieu dans les cas où $[\partial (\Delta G)/\partial T]_{T\to 0} \neq 0$. En effet, d'une part

$$\lim_{T\to 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right]_{T\to 0} - \left[\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T}\right]_{T\to 0}}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{T\to 0}} = \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right]_{T\to 0} - \left[\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T}\right]_{T\to 0}$$

et de l'autre

$$\lim_{T\to 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right]_{T\to 0}$$

d'où

$$[\partial (\Delta G)/\partial T]_{T\to 0} = [\partial (\Delta G)/\partial T]_{T\to 0} - [\partial (\Delta H)/\partial T]_{T\to 0}$$

Mais il résulte de cette dernière relation que $[\partial (\Delta H)/\partial T]_{T\to 0} = 0$ à la seule condition que $[\partial (\Delta G)/\partial T]_{T\to 0} \neq 0$. Cette égalité serait aussi observée dans le cas où la loi thermique serait erronée et $[\partial (\Delta G)/\partial T]_{T\to 0} \neq 0$. Les deux dérivées ne sont égales que lorsque la loi thermique est respectée.

De (XIII.27) il résulte que la courbe $\Delta G = \varphi (T)$ doit atteindre horizontalement l'axe des ordonnées. C'est pourquoi les courbes

$\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ non seulement se croisent au point du zéro absolu, mais se réjoignent déjà à l'approche de celui-ci ; conformément à (XIII.27) elles ont une tangente horizontale commune (fig. 167, *A*).

La thermodynamique ne peut préciser combien de temps les courbes ΔH et ΔG sont confondues, c'est-à-dire jusqu'à quelle température le « principe du travail maximal » est valable et l'additivité

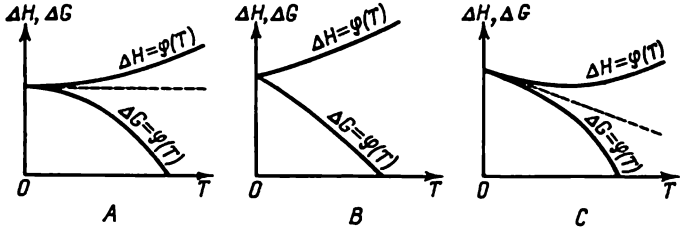


Fig. 167. Courbes $\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ (c'est la variante *A* qui est juste).

des capacités calorifiques et des entropies est observée. On peut dire seulement une chose : plus $\partial(\Delta G)/\partial T$, et par suite $\Delta G - \Delta H$, est petit, plus la température à laquelle le processus commence à sortir des limites du domaine d'égalité des grandeurs ΔH et ΔG, est grande. Pour les processus chimiques (et électrochimiques) dans les systèmes

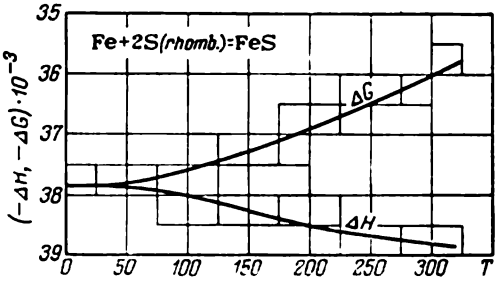


Fig. 168. Calcul graphique de $\Delta G = \varphi(T)$.
(Voir l'exemple 13.)

condensés les courbes ΔH et ΔG commencent déjà à s'écarter sensiblement à des températures relativement basses (voir par exemple fig. 168). Au contraire, pour les processus qui ont lieu seulement aux dépens de l'énergie cinétique du mouvement (par exemple, les processus purement mécaniques) ou bien aux dépens de l'énergie intranucléaire (processus radioactifs), $\Delta G = \Delta H$ pratiquement à toutes les températures. Autrement dit, pour ces processus le principe du travail maximal est valable quelle que soit la température.

2. Equations $\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ pour les systèmes condensés

La loi thermique donne la possibilité de choisir pour les systèmes condensés la courbe ΔG à partir de la courbe ΔH. Les conclusions qui en découlent peuvent aussi s'étendre au domaine des températures élevées, mais seulement à condition qu'il n'y ait pas de transformations de phase. En effet, si, par exemple, un des réactifs commence à être sublimé à T quelconque, il se formera en ce point sur la courbe ΔG une cassure (car la grandeur ΔS variera); la courbe ΔH se déplacera le long de la verticale (de ΔH_{subl}) et une inflexion y fera son apparition (car la grandeur ΔG_P variera). L'allure des courbes ΔH et ΔG changera totalement et leur extrapolation pour $T = 0$ n'aboutira pas à la situation correspondant à l'équation (XIII.27) et à la figure 167, *A*.

C'est pourquoi à la différence des équations mises en jeu auparavant, il convient de composer les équations $\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ pour les systèmes condensés à partir de relations pour les capacités calorifiques, valables jusqu'au zéro absolu. Ces relations se distinguent des relations ordinaires, car dans le domaine des basses températures le caractère de la courbe $C_P = \varphi(T)$ change (voir page 62). En tenant compte de ceci, attribuons l'indice ^{cd} à toutes les constantes faisant partie des équations décrivant la variation d'effet thermique en fonction de la température et la variation d'énergie de Gibbs pour les systèmes condensés. Contrairement à ΔH_0, la grandeur ΔH_0^{cd} a le sens physique de l'effet thermique de la réaction à $T = 0$. La constante I^{cd}, qui reste constante jusqu'au zéro absolu, prend également le sens de la variation d'entropie à $T = 0$, c'est-à-dire se distingue de la constante d'intégration dans (XIII.21).

Après avoir pris les dérivées $\partial(\Delta H^{cd})/\partial T$ et $\partial(\Delta G^{cd})/\partial T$ conformément à l'équation (XIII.27) on aura *

$$\Delta a^{cd} = 0 \qquad \text{(XIII.29)}$$

$$I^{cd} = 0 \qquad \text{(XIII.30)}$$

---

* De

$$\frac{\partial(\Delta G^{cd})}{\partial T} = -\Delta a^{cd}(1 + \ln T) - \Delta b^{cd} T - \frac{1}{2}\Delta c^{cd} T^2 + I^{cd}$$

il découle que Δa^{cd} peut être soit nul, soit égal à ∞. En effet, si $\Delta a^{cd} \neq 0$, pour $T \to 0$ on aura $\ln T \to -\infty$ et

$$\lim_{T \to 0} \frac{\partial(\Delta G^{cd})}{\partial T} = -a^{cd}(1 + \ln T) + I^{cd} = +\infty$$

ce qui donne $\Delta a^{cd} = \infty$. Mais puisque cette, valeur Δa^{cd} est absurde (il lui correspond $C_P = \infty$), alors $\Delta a^{cd} = 0$, et c'est pourquoi $I^{cd} = 0$. De cette manière l'essentiel est que Δa^{cd} ne soit pas simplement une petite grandeur, mais qu'il soit nul.

C'est pourquoi (III.25) et (XIII.21) * pour les systèmes condensés doivent être écrites sous la forme

$$\Delta H^{cd} = \Delta H_0^{cd} + {}^1/_2 \Delta b^{cd} T^2 + {}^1/_3 \Delta c^{cd} T^3 \qquad \text{(XIII.31)}$$

$$\Delta G^{cd} = \Delta H_0^{cd} - {}^1/_2 \Delta b^{cd} T^2 - {}^1/_6 \Delta c^{cd} T^3 \qquad \text{(XIII.32)}$$

Par la suite, l'indice ^{cd} sera omis, mais on n'oubliera pas qu'il doit être écrit dans tous les cas où il s'agit des propriétés des corps au voisinage du zéro absolu.

De (XIII.31) et (XIII.32) il découle que les courbes ΔH et ΔG s'écartent dans des sens opposés, et à condition que $\Delta c = 0$ elles sont symétriques. Ceci ne signifie pas qu'à des températures quelconques les dérivées $\partial (\Delta H/\partial T)$ et $\partial (\Delta G/\partial T)$ seront de signe différent, car à des températures élevées des maximums et des minimums pourront apparaître sur les courbes ΔH et ΔG. Comme on l'a vu ci-dessus, les équations trouvées peuvent être mises en jeu à des températures élevées uniquement pour les systèmes qui sont constitués par les corps qui ne changent pas leur état d'agrégation lors du refroidissement jusqu'à des températures très proches du zéro absolu.

L'équation (XIII.32) lève l'indétermination de la courbe $\Delta G = \varphi (T)$, et c'est pourquoi l'on peut mettre en jeu la méthode graphique du calcul, qui donne une solution exacte ne dépendant pas de l'arbitraire dans le choix des fonctions pour les capacités calorifiques.

Pour la construction du diagramme, il faut connaître $\Delta C_p = \varphi (T)$ dans tout l'intervalle de température, ainsi qu'une valeur de ΔH_T. D'après ces données, on construit la courbe $\Delta C_p = \varphi (T)$ et par l'intégration graphique on détermine ΔH à différentes températures (voir page 73). Ensuite, on construit la courbe $\Delta H = \varphi (T)$, et d'après elle $\Delta G = \varphi (T)$. Les extrémités des deux courbes sont extrapolées dans le domaine des températures très basses (voir fig. 168).

On obtient l'équation (XIII.31) en développant en série $\Delta H = \varphi (T)$ et par d'autres moyens. Par exemple, il n'est pas nécessaire que les termes du développement contiennent des puissances entières de T. Au lieu de procéder au développement à partir du terme en T^2, on peut commencer par le terme en T^α (où $\alpha \neq 1$). On confirme ainsi le fait que pour la démonstration de la loi ther-

* La première équation ne comporte pas le dernier terme et la seconde ne comporte pas l'avant-dernier terme, c'est-à-dire qu'elles sont obtenues à partir de l'équation (III.19), car la mise en jeu de l'équation (III.20) aurait abouti à l'absurde: $\lim\limits_{T \to 0} C_p,\ \Delta H,\ \Delta G = \infty$.

mique, il ne faut pas s'appuyer seulement sur le premier et le deuxième principe de la thermodynamique; l'équation (XIII.27) ne découle pas de ces principes.

C'est dans ce sens que l'on parle de la loi thermique comme de la troisième loi de la thermodynamique.

Exemple 12. Trouver la température de transformation de S (rhomb.) en S (mon.), si pour ce processus $\Delta H = 50{,}4 + 3{,}69 \cdot 10^{-4} T^2$.

Solution. Puisque au point de transition $\Delta G = 0$, on aura en vertu de (XIII.32) $50{,}4 - 3{,}69 \cdot 10^{-4} T^2 = 0$, d'où la température de transformation est égale à 369,6 K ou 96,4 °C (au lieu de la valeur expérimentale égale à 96 °C).

Un tel problème peut être aussi résolu graphiquement. On obtiendra une figure analogue à la figure 168 (page 452). Conformément aux données fournies par l'énoncé, les deux courbes commenceront (à $T = 0$) au point $\Delta H = \Delta G = 50{,}4$. Ensuite la courbe $\Delta H = \varphi(T)$ se dirigera vers le haut et la courbe $\Delta G = \varphi(T)$ vers le bas, en outre elles seront symétriques. Le point d'intersection de la courbe ΔG avec l'axe des abscisses ($\Delta G = 0$) correspond à la température de transition. Au-dessous d'elle c'est le soufre rhombique ($\Delta G > 0$) qui est stable, au-dessus, le soufre monoclinique ($\Delta G < 0$).

Formule avec les intégrales doubles. Barèmes

Si l'on tient compte de (XIII.30), l'équation (V.26) pour les réactions dans les systèmes condensés prendra la forme

$$\Delta G = -T \int_0^T \Delta H \frac{dT}{T^2}$$

(à proprement parler il est impossible d'indiquer la limite inférieure d'intégration, car $\Delta G = 0$, même quand $T \neq 0$). En combinant cette dernière équation avec (XIII.31) écrite sous la forme

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P \, dT \qquad \text{(XIII.33)}$$

on obtiendra

$$\Delta G = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_P \, dT \qquad \text{(XIII.34)}$$

Les équations (XIII.33) et (XIII.34) sont commodes pour le calcul de ΔH et ΔG, car les intégrales peuvent être calculées au préalable d'après la relation entre C_P et T. A partir des valeurs des capacités calorifiques jusqu'aux températures les plus basses, on a composé les tableaux (voir par exemple [A15]), où pour les diffé-

rents corps figurent les valeurs

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_P\,dT$$

$$\frac{G_T - G_0}{T} = -\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P\,dT$$

et

$$G_T - G_0 = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P\,dT$$

La première intégrale est calculée d'après le diagramme $C_P = \varphi(T)$, la deuxième d'après le diagramme $\frac{1}{T^2}\int_0^T C_P dT = \varphi(T)$. Pour plus de commodité, toutes les grandeurs figurant dans les tableaux sont rapportées à l'atome-gramme. Si l'on connaît ΔH à la température donnée, il sera facile de trouver à l'aide des tableaux les valeurs de ΔH et ΔG à une température quelconque, particulièrement à une température suffisamment proche du zéro absolu, quand les valeurs de ΔH (et de ΔG) ne peuvent pas être directement mesurées. Le calcul d'après (XIII.33) et (XIII.34) donne des résultats plus fiables que d'après (XIII.31) et (XIII.32), car les séries de puissances de $C_P = \varphi(T)$ ne sont pas toujours exactes.

Exemple 13. En vertu des données tabulées présentées ci-dessous, calculer ΔG_{298} pour la réaction Fe + 2*S* (rhomb.) = FeS_2 et construire le diagramme de la variation de ΔG et ΔH de $T = 0$ à $T = 300$. Poser l'effet thermique ΔH_{298} égal à —39 000.

T	20	50	100	200	250	280	290	300	320
Fe									
$H_T - H_0$	0,20	8,04	87,7	496	769	946	1007	1069	1195
$-(G_T = G_0)$	0,07	2,64	36,0	297	526	691	750	812	941
S (rhomb.)									
$H_T - H_0$	4,57	44,5	168	556	801	958	1012	1067	1178
$-(G_T - G_0)$	1,68	28,2	144	592	908	1112	1197	1274	1434
$^1/_3$ FeS_2									
$H_T - H_0$ . .	0,08	2,73	42,5	323	534	672	720	769	867
$-(G_T - G_0)$	0,02	0,92	14,7	161	306	415	455	496	586

Solution. Interpolant les données présentées, trouver conformément à (XIII.33) $\Delta H_0 = -39\,000 - [3 \cdot 759 - (1056 + 2 \cdot 1056)] = 38\,109$. Ensuite d'après (XIII.34) on calcule

$$\Delta G_{298} = -38\,109 - [3 \cdot 488 - (800 + 2 \cdot 1257)] = -36\,259$$

En portant dans (XIII.33) et (XIII.34) les grandeurs tabulées à différentes températures, on obtient la variation de ΔH et de ΔG en fonction de T (fig. 168, page 452).

3. Réactions gazeuses et hétérogènes

Solution exacte

Nernst a montré que l'on peut mettre en jeu la loi thermique pour le calcul des réactions gazeuses et hétérogènes. Pour ceci, il suffit de réaliser le processus de manière indirecte à l'aide du cycle constitué par la condensation réversible des corps de base, par leur réaction dans la phase condensée et la sublimation réversible des produits de réaction.

Alors, après avoir trouvé ΔG° (la déduction est omise) *, on aura

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} - \int_0^T \frac{\Delta C_P\, dT}{RT} + \Delta j \qquad \text{(XIII.35)}$$

où Δj est la somme algébrique des *vraies constantes chimiques* (voir plus bas).

Si conformément à (III.18) l'on divise la capacité calorifique des réactifs gazeux en deux composantes: $(C_P)_{\text{const}}$ qui ne dépend pas de la température et $(C_P)_{\varphi(T)}$ qui en dépend, on aura après la substitution de l'équation $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ dans (XIII.35)

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + \frac{(\Delta C_P)_{\text{const}}}{1{,}987} \lg T +$$
$$+ \frac{1}{4{,}576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_P)_{\varphi(T)}\, dT + \Delta j \qquad \text{(XIII.36)}$$

où ΔH_0° est l'effet thermique de la réaction calculé pour zéro absolu.

A l'équation (XIII.36) correspond la relation exacte entre la pression de la vapeur saturante et la température

$$\lg P = -\int_0^T \frac{\Delta H^\circ}{4{,}576} \frac{dT}{T^2} + j = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + \frac{(C_P)^g_{\text{const}}}{1{,}987} \lg T +$$
$$+ \frac{1}{4{,}576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(C_P)_{\varphi(T)} - (C_P)^{\text{cd}}_{\text{const}}]\, dT + j \qquad \text{(XIII.37)}$$

qui est obtenue par l'intégration de l'équation (VII.2) et de l'expression $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ sous forme d'équation

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T [(C_P)^g - (C_P)^{\text{cd}}_{\text{const}}]\, dT$$

* Voir par exemple [A15].

avec la substitution à la grandeur $(C_P)^g$ de $(C_P)^g_{const} + (C_P)^g_{\varphi(T)}$. La forme de l'équation (XIII.37) coïncide avec celle de l'équation empirique (VII.5).

En comparant (XIII.35) avec (XIII.20) et en prenant en considération (XIII.8) et (XIII.30) , on obtient

$$I'' = \Delta j \text{ ou } I = -4{,}576\Delta j \qquad \text{(XIII.38)}$$

c'est-à-dire que la constante d'intégration de l'équation de l'équilibre gazeux est égale à la somme algébrique des constantes d'intégration dans les équations de la pression de vapeur (XIII.38), c'est-à-dire des vraies constantes chimiques.

Les valeurs des constantes chimiques ne dépendent pas de l'état d'agrégation de la phase condensée, ni de la forme de la modification cristalline. Ainsi, pour les vapeurs du soufre rhombique, monoclinique ou liquide l'équation $P = \varphi(T)$ contiendra une même constante.

Les valeurs des intégrales doubles dans les équations (XIII.36) et (XIII.37) peuvent être empruntées aux tableaux élaborés pour chaque substance [A15], ou bien aux *Appendices 4* et *5* à partir des données de l'*Appendice 6*.

Il est à noter que si dans les équations (XIII.36) et (XIII.37) la variation de la capacité calorifique des réactifs en fonction de la température est supposée donnée par les formules quantiques, elle est fournie dans (XIII.20) et (XIII.21) par les séries de puissances empiriques, qui sont généralement calculées d'après des données rapportées à des températures supérieures à 0 °C, c'est-à-dire valables, en règle générale, à partir de 0 °C. C'est pourquoi (XIII.38) sera absolument exacte, si les formules quantiques figurent dans (XIII.20) et (XIII.21). Autrement dit, si l'on introduit dans ces équations les valeurs de Δj obéissant à (XIII.36), les valeurs de $\lg K_P$ seront dans le cas général quelque peu « décalées » et pour obtenir les valeurs exactes de $\lg K_P$, il faudra remplacer Δj par une certaine grandeur qui est à déterminer par le choix.

Les constantes j sont calculées soit d'après les données expérimentales, c'est-à-dire conformément à (XIII.37) à partir de la variation de la pression de vapeur en fonction de la température, des valeurs des capacités calorifiques et des chaleurs des transformations d'agrégats, soit théoriquement (ch. XV, division 2). Le *Tableau 16* présente les résultats des deux méthodes de calcul.

Puisque l'erreur des valeurs de j, déterminées d'après les données expérimentales, constitue, en règle générale, quelques centièmes, la divergence de la plupart des valeurs de j doit être considérée comme se trouvant dans les limites des erreurs de l'expérience. Ceci confirme la validité de la loi thermique.

En outre, le fait que les constantes d'intégration I, évaluées suivant la relation entre la température et les constantes d'équilibre

coïncident avec la somme algébrique des vraies constantes chimiques calculées à partir de la relation $P = \varphi(T)$ d'après l'équation (XIII.37) démontre l'exactitude de (XIII.38), ce qui confirme aussi la validité de la loi thermique.

Tableau 16

Vraies constantes chimiques de certains gaz

Gaz	j		Gaz	j	
	expérimentales d'après (XIII.37)	théoriques		expérimentales d'après (XIII. 37)	théoriques
Ag	2,10	1,45	Br_2	2,57	2,47
Al	0,79	0,81	Cl_2	1,65	1,347
Ar	0,79	0,813	H_2	—3,68	—3,357
Au	1,00	1,11	I_2	3,08	3,03
Br	1,91	1,25	N_2	—0,153	—0,174
C	—0,79	—	O_2	0,547	0,533
Cd	1,50	1,488	CO	—0,075	0,041
Cl	1,44	0,73	CO_2	0,85	—0,830
Cu	1,00	1,11	HBr	0,24	0,20
He	—0,62	—0,68	HCl	—0,40	—0,419
Hg	1,83	1,866	HI	0,65	0,61
I	2,08	1,56	H_2O	—1,860	—1,775
K	1,10	1,0	H_2S	—0,918	—0,897
Mg	0,47	0,49	NH_3	—1,50	—1,55
Na	0,78	0,756	NO	0,55	0,550
Ne	0,396	—	N_2O	0,86	1,10
Pb	1,80	1,887	PH_3	—0,666	—0,662
Zn	1,21	1,135	CH_4	—1,941	—1,90

Exemple 14. Trouver la valeur de la vraie constante chimique pour le mercure, si $T_{fus} = 234{,}4$; $\Delta H_{fus} = 555$; $\Delta H_{vap} = 14\,884$; $P_{234,4} = 2{,}67 \cdot 10^{-9}$ et selon les tableaux [A15] $H_{234,4} - H_0 = 1256$; $(G_{234,4} - H_0)/234{,}4 = 8{,}34$.

Solution. Etant donné que les vapeurs du mercure sont monoatomiques, $(C_P)^g_{const} = 3/2\,R + R$ et $(C_P)_{\varphi(T)} = 0$. C'est pourquoi (XIII.37) prend la forme

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + 2{,}5 \lg T - \frac{1}{4{,}576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT + j$$

L'enthalpie ΔH_0° pour la sublimation est déterminée d'après (XIII.33) selon laquelle

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \int_0^T (C_P^g - C_P^{cd})\, dT$$

Puisque $C_P^g \neq \varphi(T)$, on aura

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - C_P^g T + \int_0^T C_P^{cd} dT$$

ou

$$\Delta H_0^\circ = (14\,884 + 555) - 2{,}5R \cdot 234{,}4 + 1256 = 15\,531$$

Alors d'après (XIII.37)

$$\lg 2{,}67 \cdot 10^{-9} = -\frac{15\,532}{4{,}576 \cdot 234{,}4} + 2{,}5 \lg 234{,}4 - \frac{8{,}34}{4{,}576} + i$$

d'où $i = 1{,}83$, ce qui diffère de moins de 2 % par rapport à la valeur théorique (*Tableau 16*).

Solutions approchées

Nernst a simplifié (XIII.36) en proposant les équations approchées

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + 1{,}75\Delta n \lg T + \frac{\Delta b}{9{,}150} T + \Delta i \qquad \text{(XIII.39)}$$

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4{,}576T} + 1{,}75\Delta n \lg T + \Delta i \qquad \text{(XIII.40)}$$

où Δi est la somme algébrique des *constantes chimiques* dites conditionnelles (empiriques).

C'est lui également qui proposa l'équation

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - 3{,}5\Delta nT - \frac{1}{2}\Delta bT^2 \qquad \text{(XIII.41)}$$

pour la détermination de Δn (contrairement à celle de Δb), on ne prend en considération que les constituants gazeux.

L'équation (XIII.39) est obtenue à partir de (XIII.36) en supposant que la capacité calorifique des réactifs a l'allure linéaire selon l'équation empirique

$$C_P = 3{,}5 + bT \qquad \text{(XIII.42)}$$

[C'est pourquoi les grandeurs ΔH_0° dans (XIII.36) et (XIII.39) se distinguent l'une de l'autre.] L'équation (XIII.40) est obtenue à partir de la première, si l'on remplace ΔH_0° par ΔH_{298}° et si l'on néglige la variation des capacités calorifiques en fonction de la température. Conformément à (XIII.42) le terme $[(\Delta C_P)_{\text{const}}/1{,}987] \lg T$ de l'équation (XIII.36) se transforme en $(3{,}5\Delta n/1{,}987 \lg T) = 1{,}75\Delta n \lg T$. Pour $\Delta n = 0$, les équations (XIII.39) et (XIII.40) deviennent identiques.

Les constantes chimiques conditionnelles de quelques gaz sont présentées dans le *Tableau 17*.

Les valeurs de i peuvent être évaluées soit par le choix, les erreurs liées au passage de (XIII.36) à (XIII.39) et (XIII.40) étant dans la mesure du possible compensées, soit d'après les équations approchées de la courbe de la pression de vapeur, c'est-à-dire con-

formément à (XIII.39) d'après l'équation

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + 1{,}75 \lg T + \frac{b}{9{,}150} T + i \qquad \text{(XIII.43)}$$

et conformément à (XIII.40) d'après l'équation

$$\lg P = -\frac{\Delta H^\circ}{4{,}576T} + 1{,}75 \lg T + i \qquad \text{(XIII.44)}$$

La détermination de i d'après (XIII.44) donne des résultats approximatifs, si bien que la méthode du choix est dans ce cas à préférer.

Tableau 17

Constantes chimiques conditionnelles i de quelques gaz

Gaz	i	Gaz	i	Gaz	i	Gaz	i
Br	1,6	HBr	3,2	CO_2	3,2	C_2H_2	3,2
Cl	1,6	HCl	3,0	CS_2	3,1	C_2H_4	2,8
H	0,6	HF	3,4	HCN	3,8	C_2H_6	2,6
I	2,0	H_2	1,6	H_2O	3,6	C_6H_6	3,0
N	1,3	I_2	3,9	H_2S	3,0	C_2H_5OH	4,1
O	1,4	NO	3,5	H_2O	3,3	$(CH_3)_2O$	3,7
Br_2	3,2	N_2	2,6	SO_2	3,3	$(C_2H_5)_2O$	3,3
CO	3,5	O_2	2,8	NH_3	3,3	$CHCl_3$	3,2
Cl_2	3,1	S_2	2,8	CH_4	2,8	CCl_4	3,4

Si les données concernant la relation $P = \varphi(T)$ font défaut, les valeurs de i peuvent être déterminées approximativement d'après les formules empiriques

$$i = 0{,}14 \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n.}}}{T_{\text{p.éb.n.}}}, \; i = 1{,}1a, \; i = 1{,}761 \lg P_{\text{cr}}$$

où a est la constante de l'équation de Van-der-Waals.

Des données du *Tableau 17* il découle que si l'on ne dispose pas des valeurs des constantes conditionnelles, on pourra considérer de façon approchée que pour les gaz monoatomiques et H_2 elles sont égales à 1,5 et pour tous les autres gaz à 3. Ceci facilite le calcul, car la seule valeur inconnue dans (XIII.40), i. e. ΔH°_{298}, peut être trouvée à l'aide des tableaux correspondants d'après la loi de Hess.

Certes, on ne pourra mettre en jeu i que pour le calcul des paramètres d'équilibre d'après (XIII.39) et (XIII.40), alors que le calcul d'après (XIII.36) exige la connaissance des vraies constantes chimiques [j se distinguent de i non seulement par la valeur absolue, mais aussi parfois par le signe (voir *Tableaux 16 et 17*)].

Si, outre les gaz, des corps solides prennent part à la réaction, on pourra mettre en jeu les équations examinées, mais il faudra seulement que l'on introduise dans tous les termes comportant la

capacité calorifique ses composantes pour les réactifs solides, sans oublier que pour eux $(C_P)_0 = 0$ et $j = 0$.

Exemple 15. Calculer l'équilibre de la réaction

$$H_2O\ (g) = H_2 + {}^1/_2 O_2$$

dans l'intervalle de 1000 à 3000 K (tous les 500°) à l'aide de : 1) équation exacte (XIII.36) et 2) équations approchées [a) (XIII.39) et b) (XIII.40)].

Solution. 1. On calcule la valeur ΔH_0° d'après (XIII.33) en mettant en jeu la valeur de $\Delta H_{298} = 57\ 796$ (voir *Tableau 1*, page 50). Puisque T est petite, les valeurs de θ/T sont très grandes et le dernier terme de l'équation (III.18) est très petit, c'est pourquoi (XIII.33) prendra la forme

$$\Delta H_{298} = \Delta H_0^\circ + 298{,}2\ \Delta C_P$$

ou

$$57\ 796 = \Delta H_0^\circ + 298{,}2\ (6{,}96 + 0{,}5 \cdot 6{,}96 - 7{,}95),$$

d'où $\Delta H_0^\circ = 57\ 054$. Le deuxième terme de (XIII.36) est, conformément à (III.18), égal à $1{,}253 \lg T$. Le troisième terme, contenant la somme algébrique des intégrales $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_P)_{\varphi(T)}\, dT$ est calculé d'après les données figurant dans l'*Appendice 6*. Le dernier terme de l'équation est déterminé d'après le *Tableau 16* (page 459) : $\Delta j = [(-3{,}357) + 0{,}5 \cdot 0{,}533] - (-1{,}775) = -1{,}315$.

Ainsi, pour la dissociation de la vapeur d'eau (XIII.36) prendra la forme

$$\lg K_P = -\frac{12\,471}{T} + 1{,}253 \lg T + \frac{1}{4{,}576} \left\{ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{6130}{T}\right) [dT + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2224}{T}\right) dT - \left[\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2290}{T}\right) dT + \right.$$

$$\left. \left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5370}{T}\right) dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5510}{T}\right) dT \right] \right\} - 1{,}315 \qquad \text{(a)}$$

Les valeurs des intégrales sont déterminées d'après l'*Appendice 4*. Par exemple, à $T = 1000$, la grandeur $\theta/T = 2{,}224$ et

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2224}{T}\right) dT = 0{,}228$$

2. a) Donner aux expressions $(C_P)_i = \varphi(T)$ (exemple 8, page 439) la forme (XIII.42). Pour le calcul, on choisit $T = 1000$, alors on obtient

$$b = \frac{(C_P)_{1000} - 3{,}5}{1000}$$

Après avoir calculé b pour H_2, O_2 et H_2O (g), on trouve

$$(C_P)_{H_2} = 3{,}5 + 3{,}93 \cdot 10^{-3}\ T$$

$$(C_P)_{O_2} = 3{,}5 + 4{,}74 \cdot 10^{-3}\ T$$

$$(C_P)^g_{H_2O} = 3{,}5 + 6{,}21 \cdot 10^{-3}\ T$$

D'après (XIII.41)

$$\Delta H_0^\circ = 57\,796 - 3{,}5 \cdot 0{,}5 \cdot 298{,}2 - 0{,}5\,(3{,}93 + 0{,}5 \cdot 4{,}74 - 6{,}21)\,10^{-3} \cdot 298{,}2^2 = 57\,270$$

Conformément aux données du *Tableau 16* l'équation (XIII.39) prend la forme

$$\lg K_P = -\frac{12\,519}{T} + 0{,}875 \lg T + 0{,}009836 \cdot 10^{-3} T - 0{,}6 \qquad \text{(b)}$$

b) L'équation (XIII.40) prendra la forme

$$\lg K_P = -\frac{12\,633}{T} + 0{,}875 \lg T - 0{,}6 \qquad \text{(c)}$$

Les résultats du calcul d'après les équations trouvées figurent ci-dessous. On trouve à la cinquième ligne les données obtenues d'après l'équation (b) avec $\Delta i = -0{,}12$. La dernière ligne fournit les valeurs les plus exactes, la comparaison avec lesquelles donne l'erreur moyenne: 0,3 % d'après (a), 15,5 % d'après (b) et 16,4 % d'après (c) *. La substitution à $\Delta i = -0{,}6$ de $-0{,}12$ (g) donne de bons résultats (l'erreur moyenne baisse jusqu'à 1,1 %).

T	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg K_P$					
d'après équation (a)	10,05	5,72	3,53	2,24	1,34
» » (b)	10,50	6,18	3,99	2,66	1,76
» » (c)	10,61	6,24	4,03	2,68	1,77
» » (d)	10,13	5,76	3,55	2,20	1,29
d'après les données expérimentales	10,06	5,73	3,52	2,21	1,31

Exemple 16. 1. Trouver l'équation (XIII.40) pour les processus de dissociation des carbonates ($P = 1$). 2. Evaluer la précision de l'équation obtenue sur l'exemple de la dissociation de $CaCO_3$, si les données expérimentales les plus certaines correspondent à $T_{diss} = 1167{,}6$. Peut-on sécher le carbonate humide à l'air à $T = 1000$ sans risquer de le décomposer?

Solution. 1. De l'équation (XIII.40) et du *Tableau 17* il découle que

$$\lg K_P = \lg P_{CO_2} = 0 = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4{,}576T} + 1{,}75 \lg T + 3{,}2$$

Cette équation est représentée sous forme graphique sur la figure 169.

2. La valeur de ΔH_{298} pour la dissociation de $CaCO_3$ est déterminée d'après les chaleurs de formation des différents corps (voir *Tableau 1*, page 50):

$$\Delta H_{298}^\circ = (\Delta H_{298}^\circ)_{CaO} + (\Delta H_{298}^\circ)_{CO_2} - (\Delta H_{298}^\circ)_{CaCO_3} = 42\,610$$

C'est pourquoi conformément à l'équation trouvée

$$9312/T = 1{,}75 \lg T + 3{,}2$$

Par approximations successives, on évalue $T_{diss} \approx 1100$, ce qui diffère de 67 degrés de la valeur expérimentale.

---

* L'erreur du calcul d'après (XIII.39) et (XIII.40) est presque identique, car dans ce cas la valeur Δb est extrêmement petite.

D'après l'équation trouvée $\lg P = \varphi(T)$ et à $T = 1000$

$$P_{CO_2} \approx 7{,}70 \cdot 10^{-2}$$

c'est-à-dire que la décomposition aura lieu à l'air. On peut l'éviter soit en abaissant la température, soit en ramenant la teneur en CO_2 de la phase gazeuse jusqu'à environ 10 %.

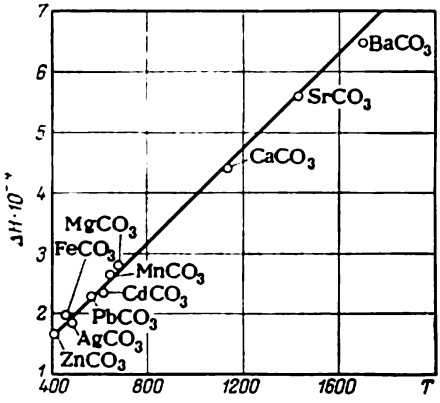


Fig. 169. Chaleurs et températures de dissociation de quelques carbonates.
Vérification de l'équation (XIII.40). (Voir l'exemple 16.)

Précision du calcul

En estimant la méthode de calcul exposée il faut prendre en considération ce qui suit : l'équation exacte est volumineuse, sa solution exige un très grand nombre de données qui font souvent défaut et une grande perte de temps. Généralement, les équations approchées ne sont pas exactes et elles peuvent servir dans la plupart des cas seulement pour les calculs approximatifs. Ceci est vrai surtout pour (XIII.40). Pour sa déduction, on supposait que les capacités calorifiques des réactifs liquides et cristallins étaient nulles, tandis que les capacités calorifiques des gaz étaient invariables et égales à 3,5 pour chaque constituant indépendamment de la température ; ainsi dans cette équation le troisième terme de l'équation exacte (XIII.36) disparaît. C'est pourquoi le fait qu'on néglige la variation de la capacité calorifique en fonction de la température aboutit à des erreurs minimales dans les cas où cela concerne les corps de base autant que les produits de la réaction. Par conséquent, (XIII.40) est la plus exacte si la réaction évolue sans changement du nombre de moles ; l'équation devient alors binôme, c'est-à-dire qu'elle coïncide avec (XIII.11). Si $\Delta n = \pm 1$, les résultats du calcul ne sont pas toujours suffisamment sûrs, et si $\Delta n = \pm 2$, et à plus forte raison si $\Delta n = \pm 3$, ils peuvent devenir peu satisfaisants (il ne faut jamais oublier qu'une erreur d'une unité dans la valeur de $\lg K_P$ entraîne une erreur dix fois plus grande dans la valeur de K_P).

Si dans certains cas on parvient à traduire d'une manière assez exacte la dépendance de K_P par rapport à T même par l'intermédiai-

re de (XIII.40), on y arrive le plus souvent par la substitution à la valeur tabulée de i d'une autre valeur définie par le choix. C'est pourquoi en l'absence de quelques données expérimentales, on ne peut prédire dans quelle mesure les résultats sont fiables dans chaque cas particulier ; en outre, les erreurs du calcul augmentent avec la valeur absolue du dernier terme de l'équation (XIII.40).

Lors de l'extrapolation pour les hautes températures, les équations (XIII.39) et (XIII.40) peuvent donner un résultat qualitativement peu satisfaisant, car, comme l'a démontré A. Batchinski (1928), la formule de Nernst concernant la variation de la pression de vapeur en fonction de la température donne aux températures élevées la diminution de pression avec l'élévation de température.

Actuellement on utilise rarement les équations (XIII.36, 39, 40) pour les calculs de l'éqilibre, et on préfère une méthode plus simple et plus précise, dont les principes sont exposés ci-dessous.

§ 7. CALCUL DE L'ÉQUILIBRE D'APRÈS LES VALEURS ABSOLUES DE L'ENTROPIE

1. Valeurs absolues de l'entropie

Jusqu'à présent il ne s'agissait que des changements des propriétés du système (H et C_P, G et S ou respectivement U et C_V, F et S). Il est impossible de calculer les valeurs absolues de la capacité calorifique et de l'entropie d'après l'équation (XIII.28), c'est-à-dire elles peuvent avoir des valeurs quelconques (finies). Nernst a passé de la condition $\Delta C_P = 0$ (XIII.28) à la condition

$$\lim_{T \to 0} C_P = 0 \qquad \text{(XIII.45)}$$

qu'il a fondée sur les données expérimentales concernant la variation de la capacité calorifique en fonction de la température et la théorie quantique de la capacité calorifique (voir page 60).

Planck élargit la loi thermique, en transposant la condition $\Delta S = 0$ (XIII.28) du système à la substance, c'est-à-dire en postulant que

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \quad \text{ou} \quad S_0 = 0 \qquad \text{(XIII.46)}$$

La validité du *postulat de Planck* peut être démontrée sur un exemple. Au cours du refroidissement graduel d'un monocristal (par exemple NaCl), la probabilité thermodynamique w (voir ch. V, division 3) diminue brusquement et à $T = 0$, quand tous les ions sont dans les nœuds du réseau cristallin, w atteint la valeur minimale, c'est-à-dire l'unité. Il s'ensuit que le macroétat considéré, l'état du cristal idéal au zéro absolu, peut être réalisé par un micro-

état unique, et conformément à l'équation (IV.26) l'entropie se transforme en zéro. Ainsi, l'équation (XIII.46) est argumentée d'une manière évidente.

On émit la théorie selon laquelle l'augmentation illimitée de la pression doit influer sur la valeur de l'entropie au même titre que la baisse de la température jusqu'au zéro absolu. Du point de vue mathématique, ceci ne suscite aucun doute, car il découle de l'équation (IV.19) que $(\partial S/\partial P)_T < 0$, et c'est pourquoi

$$\lim_{P \to \infty} S = 0$$

Toutefois plusieurs chercheurs considèrent qu'il est peu probable que le corps ait, à des pressions très élevées, les mêmes propriétés qu'au voisinage du zéro absolu : les atomes du corps seront, à des superpressions, si proches l'un de l'autre, que leurs enveloppes électroniques se recouvriront, ce qui provoquera une hausse de la température.

En partant de la relation (IV.19), A. Kapoustinski (1945) a au contraire présenté un nouveau postulat. Un des principes qu'il a proposés stipule : à mesure que la phase cristalline pure est comprimée jusqu'au « volume nul » (superpression) l'entropie se réduit à zéro, c'est-à-dire

$$\lim_{V \to V_0} S = 0$$

Notons en passant que l'analogie dans le comportement du corps à $T \to 0$ et $P \to \infty$ apparaît peut-être aussi dans le fait qu'à des températures superbasses et à des superpressions, les corps forment un grand nombre de modifications, par exemple on a découvert 11 modifications du camphre jusqu'à $P = 35\,000$.

Parfois les postulats de Nernst et de Planck sont réunis sous le terme global « troisième loi de la thermodynamique », mais ceci ne veut pas dire que l'on mette entre eux un signe d'égalité.

Malgré son importance considérable la troisième loi a une valeur moins générale que le premier et le deuxième principe de la thermodynamique. A la différence de ces principes, la troisième loi ne permet pas la définition de grandeurs fondamentales quelconques, comme l'énergie (premier principe), l'entropie et la température absolue (deuxième principe), mais elle limite seulement la valeur de l'une d'entre elles conformément à (XIII.46).

L'équation (XIII.46) peut être écrite sous forme de la relation

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = 0 \qquad \text{(XIII.47)}$$

qui est un cas particulier de l'égalité

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = 0 \qquad \text{(XIII.48)}$$

où X est une force généralisée, x une voie généralisée (voir page 124).

En particulier, si $X = P$ et respectivement $x = V$, l'équation (XIII.48) prend la forme de l'égalité

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

découlant de la combinaison des équations (XIII.46) et (IV.18).

De (XIII.46) il découle aussi que

$$\lim_{T\to 0} (\partial S/\partial P)_T = 0$$

ou conformément à (IV.19)

$$\lim_{T\to 0} (\partial V/\partial T)_P = 0$$

Autrement dit, la variation de température du corps au voisinage du zéro absolu pour V = const n'entraîne pas la variation de pression, et pour P = const, la variation de volume, c'est-à-dire qu'elle n'entraîne aucun travail de dilatation ou de compression.

Tout ceci permet de conclure qu'*une série de propriétés de la phase condensée* (G, H, F, V, C_P, C_V, les coefficients de dilatation thermique, conductibilité électrique, etc.) *ne dépend plus de la température au voisinage du zéro absolu.*

Il en découle que dès $T \to 0$, les propriétés de la substance deviennent telles qu'il est en principe impossible d'obtenir le zéro absolu des températures. En effet, lorsque la température du corps est suffisamment proche du zéro absolu, sa capacité calorifique devient presque nulle, par suite de quoi il est impossible d'atteindre le zéro absolu par soustraction de la chaleur.

M. Lomonossov prédisait déjà la présence d'une température extrêmement basse. Il mentionna l'existence « ... d'un degré le plus grand et dernier du froid, consistant dans le repos total des particules ... » *.

En formulant le principe de l'inaccessibilité du zéro absolu, on se fonde souvent, aussi bien pour le premier principe de la thermodynamique que pour le deuxième, sur l'impossibilité du moteur à mouvement perpétuel (de la troisième espèce) : *il est impossible de construire une machine qui fonctionnerait aux dépens du refroidissement d'un corps jusqu'au zéro absolu.*

Le progrès technique donne la possibilité d'atteindre des températures toujours plus basses (actuellement on a réussi à réaliser un refroidissement jusqu'à 10^{-6} K) **, mais ceci ne signifie pas du tout que l'on arrivera à atteindre, un jour ou l'autre, le zéro absolu.

Calcul des valeurs absolues de l'entropie

L'équation (XIII.46) permet de calculer la valeur absolue de l'entropie. Il n'est plus maintenant nécessaire de choisir l'origine conventionnelle de lecture de cette fonction. En effet, en intégrant

* Lomonossov M. *Œuvres complètes* en 10 volumes. V. 2. M., Editions de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., 1951 (en russe).

** A l'aide de la désaimantation adiabatique des substances magnétiques nucléaires.

l'équation (IV.21) dans les limites de $T = 0$ à T, on obtient l'équation

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

qui en accord avec (XIII.46) prend la forme

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT = \int_{-\infty}^{\ln T} C_P d \ln T = 2{,}303 \int_{-\infty}^{\lg T} C_P d \lg T \quad \text{(XIII.49)}$$

L'analyse de cette équation montre que si l'équation (XIII.45) confirmée par les données expérimentales et la théorie quantique, n'était pas valable, l'entropie tendrait vers l'infini, ce qui est en contradiction avec (XIII.46).

Conformément à (XIII.49), la valeur absolue de l'entropie est calculée d'après l'équation

$$S_T = \int_0^{T_{\text{I-II}}} \frac{(C_P)_{\text{I}}^{\text{c}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{I-II}}}{T_{\text{I-II}}} + \int_{T_{\text{I-II}}}^{T_{\text{fus}}} \frac{(C_P)_{\text{II}}^{\text{c}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} +$$

$$+ \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{éb}}} \frac{C_P^{\text{l}}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{éb}}} + \int_{T_{\text{éb}}}^{T} \frac{C_P^{\text{g}}}{T} dT. \quad \text{(XIII.50)}$$

Le premier terme est égal à l'entropie du corps cristallin à la température $T_{\text{I-II}}$ de son passage d'une modification à l'autre; le deuxième terme correspond à la variation d'entropie lors de la transformation de phase; le troisième, à l'accroissement d'entropie lors du chauffage du corps à partir de la température $T_{\text{I-II}}$ de passage jusqu'à la température de fusion T_{fus}; le quatrième terme représente la variation d'entropie lors de la fusion, etc. Si le corps a en tout une seule modification cristalline, les trois premiers termes de l'équation sont remplacés par l'intégrale correspondant à l'entropie du corps solide à sa température de fusion. Au contraire, s'il y a quelques modifications, le nombre de termes augmente en conséquence. Si à la température donnée, le corps dont l'entropie est à déterminer se trouve non pas à l'état gazeux, mais à l'état liquide ou cristallin, les termes correspondants disparaîtront dans (XIII.50). Par exemple, lors du calcul de S_{300} pour H_2O dans (XIII.50) les deux derniers termes disparaîtront, tandis que la limite supérieure de l'avant-dernière intégrale deviendra égale à 300 K.

Les valeurs de $C_P = \varphi(T)$ n'étant connues dans la plupart des cas qu'à partir de $T \approx 90$ (et de 10 à 20 K, si le refroidissement

s'effectue à l'aide de l'hydrogène liquide) *, le premier terme de (XIII.50) devra être divisé en deux intégrales. La valeur de la première d'entre elles (prise dans les limites de $T = 0$ jusqu'à la température T', à laquelle les valeurs de la capacité calorifique sont déjà connues) est calculée soit à l'aide des données figurant dans

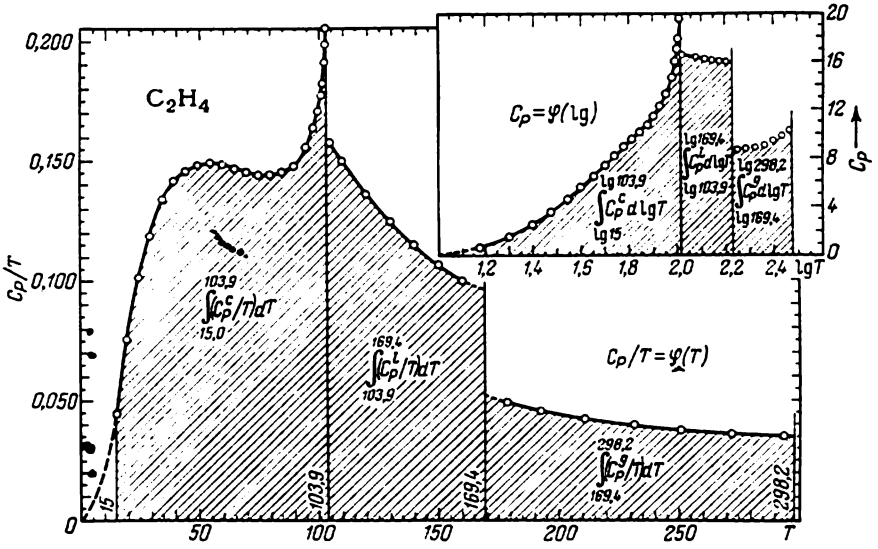


Fig. 170. Méthode graphique de calcul de l'entropie.
(Voir l'exemple 17.)

l'*Appendice 5*, soit par extrapolation graphique de la courbe de la capacité calorifique, ou bien enfin par des méthodes spécialement élaborées (voir par exemple [B58] et [D72]).

L'entropie des corps cristallins à la température à partir de laquelle les données expérimentales sont obtenues peut être également calculée par extrapolation à partir des équations (III.14) ou (III.15, 16); ainsi pour un cristal « tridimensionnel »

$$S_{T'} = \int_0^{T'} \frac{C_P}{T}\, dT \approx \frac{(C_P)_{T'}}{3} \approx \frac{(C_V)_{T'}}{3} \qquad \text{(XIII.51)}$$

On n'est pas encore parvenu à trouver les relations mathématiques générales entre C_P et T (sauf à des températures très basses), et les intégrales faisant partie de l'équation (XIII.50) sont définies d'après les diagrammes $C_P/T = \varphi(T)$ ou $C_P = \varphi(\lg T)$ (fig. 170). Même dans les cas où la valeur de l'entropie peut être calculée à

* Ce n'est que ces dernières décennies que l'on est parvenu à mesurer les capacités calorifiques à partir de 0,1 K.

l'aide des équations théoriques des capacités calorifiques ou bien à l'aide des fonctions correspondantes (*Appendices 4 et 5*), la méthode graphique de calcul est tout de même plus fiable. Son résultat n'est pas lié à l'exactitude de telle ou telle équation, alors que, par exemple, le calcul d'après (III.14) donne, à des températures élevées, des résultats peu satisfaisants, et il n'est pas fiable pour les corps non cristallins même à des températures basses.

Le calcul d'après le graphique $C_P = \varphi$ (lg T) est un peu inexact à cause de l'impossibilité d'extrapoler la courbe pour une grande distance ($\lim\limits_{T \to 0} \lg C_P = -\infty$) (résultats minimisés), mais à des températures basses, quand la capacité calorifique diminue rapidement jusqu'au zéro, l'erreur est presque nulle.

Le calcul de l'entropie absolue du corps sera examiné dans l'exemple 17 (page 475).

Restrictions au postulat de Planck

Examinons les états des corps pour lesquels, même à $T = 0$, la probabilité thermodynamique est supérieure à l'unité et, par conséquent, $S_0 > 0$. Ceci est possible, quand le corps est une solution, un mélange, quand il forme une modification cristalline métastable, quand il est vitreux ou quand il a une structure cristalline désordonnée ; d'autres cas sont également connus.

Dans tous les états cités, un certain désordre de structure a lieu; s'il se maintient jusqu'au zéro absolu, on aura l'*entropie nulle* (*résiduelle*) dont la valeur pourra être évaluée dans la plupart des cas.

Supposons que ce corps qui est un mélange peut être considéré comme une solution idéale. Conformément aux équations (V.24) et (VIII.44), la formation d'une solution idéale est, à des températures quelconques, accompagnée d'une variation d'entropie égale à $-R \sum N_i \ln N_i$. Supposons ensuite que cette solution a été refroidie et qu'elle est restée idéale jusqu'à $T = 0$ (pour éviter la décomposition en parties constitutives, il faudra refroidir la solution très rapidement). Alors, considérant pour chaque constituant que $(S_0)_i = 0$, on aura pour la solution $S_0 = -R \sum N_i \ln N_i$. Ainsi donc, pour la solution binaire où $N_i = 0{,}272$

$$S_0 = -4{,}576\,(0{,}272 \lg 0{,}272 + 0{,}728 \lg 0{,}728) = 1{,}16$$

ce qui est bien conforme à la grandeur $1{,}03 \pm 0{,}15$ u.e., calculée à partir des données expérimentales (pour le mélange AgCl + AgBr contenant 27,2 pour cent molaires de AgCl).

Si au cours de sa solidification le liquide devient vitreux, la courbe $C_P/T = \varphi(T)$ n'est pas interrompue au point de fusion (fig. 170). C'est pourquoi, les autres conditions étant les mêmes, l'entropie du verre s'avère supérieure à celle du corps cristallin d'une valeur

$$\Delta S_0 = \int_0^{T_{fus}} \left(\frac{C_P^v}{T} - \frac{C_P^c}{T} \right) dT + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$$

Le premier terme du deuxième membre de cette équation est égal à l'aire hachurée sur la figure 171. Parmi ces corps, on peut citer à titre d'exemple l'éthanol et la glycérine, pour lesquels S_0 sont respectivement égales à 2,6 et 4,6 u.e.

Si au cours du refroidissement, le corps forme une modification cristalline métastable (ce cas peut être illustré par un diagramme analogue à la figure 171, à condition que $T_{fus} = T_{tr}$ et que les courbes inférieure et supérieure caractérisent respectivement des modifications stable et instable, on aura

$$\Delta S_{tr} = \int_0^{T_{tr}} \left[\frac{(C_p^c)_{inst}}{T} - \frac{(C_p^c)_{st}}{T} \right] dT + \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

La grandeur ΔS_{tr} est égale à l'aire hachurée sur la figure 171. Par exemple, pour le phosphore (T_{tr}= 49,34) le terme contenant l'intégrale est égal à 3,748 u.e., tandis que ΔS_{tr}= 3,757 u.e.

Outre ces deux cas, qui s'expliquent par la surfusion des phases, ainsi que par le dérangement éventuel de la structure correcte du corps solide, la source

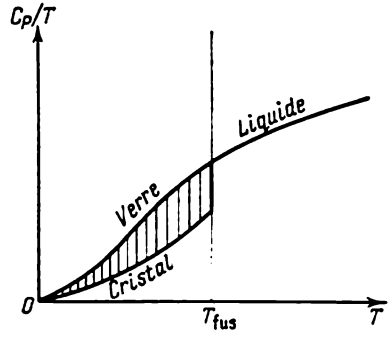


Fig. 171. Pour la méthode graphique de calcul de l'entropie.

des déformations peut aussi être le désordre de la structure des cristaux, car lors du refroidissement du cristal jusqu'à des températures très basses, le freinage d'orientation devient si important que la mise en ordre dans la disposition des molécules peut ne pas avoir lieu immédiatement après le refroidissement. En d'autres mots, le « désordre » surgi à de hautes températures sous l'influence de l'énergie du mouvement thermique ne disparaît pas totalement aux basses températures, car les possibilités de déplacement diminuent si rapidement que la mise en ordre n'a pas lieu ; c'est pourquoi à tous les stades de refroidissement le corps ne se trouve pas en équilibre stable qui correspond au minimum de l'énergie de Gibbs.

De cette manière, on obtient à $T = 0$ un cristal caractérisé par la présence de quelques orientations d'énergie égale (minimale). En considérant un cristal de ce genre comme une solution solide idéale, on pourra poser l'entropie nulle comme égale à l'entropie de mélange des différents types de ses particules.

Par exemple, si l'on considère l'orientation double des molécules CO (C=O, O=C), qui résulte de l'équivalence énergétique approximative de leurs extrémités de carbone et d'oxygène, comme équiprobable non seulement à des températures ordinaires, mais aussi à des températures basses, l'entropie nulle de l'oxyde de carbone devra être égale à $-4{,}576\ (0{,}5 \lg 0{,}5 + 0{,}5 \lg 0{,}5) = 1{,}377$ u.e. Quant à la différence entre les valeurs de l'entropie absolue (calculée à partir des données spectroscopiques) et de l'entropie calorimétrique

pour CO à $T = 298$, elle s'est avérée égale à 1,10 u.e. ; pour les molécules linéaires N_2O et NO semblables à CO elle constitue respectivement 1,14 et 0,75 u.e.*.

Outre celles qui ont été citées, il existe encore d'autres sources de l'entropie nulle (présence d'isotopes, du spin du noyau et répartition irrégulière des molécules entre les niveaux énergétiques), qui sont examinées au chapitre XV. Contentons-nous d'indiquer ici que l'entropie nulle due à l'effet isotopique peut être prise en considération quantitativement, si l'on considère le mélange des isotopes comme une solution idéale. L'entropie du spin nucléaire se manifeste dans les molécules, dont les atomes possèdent un spin de noyau ; il existe des molécules (on y rapporte l'hydrogène et le deutérium) où à l'effet du spin nucléaire se superpose l'effet de désordre. Ainsi lors du refroidissement de l'hydrogène, on est en présence de la transformation de l'orthohydrogène en parahydrogène. On donne ci-dessous le pourcentage du parahydrogène dans un mélange en équilibre de parahydrogène et d'orthohydrogène.

T . . .	273	250	200	150	100	75	50	40	30	20	0
[para-H_2]. % . .	25,13	25.24	25,90	28.54	38,51	51,86	76,89	88,61	96,98	99.82	100,0

Mais la vitesse de ce processus tombe avec la diminution de la température en l'absence d'un catalyseur correspondant, c'est pourquoi pour $T = 0$ l'hydrogène représente un système freiné (solution solide des deux formes).

On peut voir dans le *Tableau 18* les différences entre les valeurs de l'entropie spectroscopique et de l'entropie calorimétrique à $T = 298,2$ pour H_2, D_2, H_2O et D_2O, ainsi que les valeurs théoriques de S_0°.

Tableau 18

Entropies de H_2, D_2, H_2O et D_2O évaluées à partir de données calorimétriques et spectroscopiques

Corps	$(S^\circ_{298})_{sp}$	$(S^\circ_{298})_{cal}$	ΔS°_{298}	$(S^\circ_0)_{th}$
H_2	33,979	29,69	4,29	4,390
D_2	38,731	33,65	5,08	5,093
H_2O	47,848	44,28	3,66	3,787
D_2O	46.66	45,89	0,77	0,77

Les différences dans les valeurs de S_0, évaluées par des mesures calorimétriques (page 468) et des calculs théoriques (voir ch. XV), sont en premier lieu la preuve d'une certaine mise en ordre de la structure, c'est-à-dire de la prédominance d'une des formes. La différence des valeurs a toujours un même signe, car les capacités calorifiques d'après lesquelles on calcule les entropies calorimétriques sont, à des températures voisines du zéro absolu, inférieures à celles que l'on doit avoir en présence d'un équilibre non freiné.

* La présence d'une entropie nulle, égale respectivement à 0,83 et 0.69 u.e., est une conséquence de la disposition désordonnée des molécules dans les cristaux des molécules non linéaires H_2O et D_2O. Si l'on prend des molécules linéaires telles que, par exemple, HCN, on observera, par suite d'une nette distinction entre les propriétés des atomes N et H, une mise en ordre presque totale jusqu'aux températures basses, et pour ces corps $S_0 \approx 0$.

De nombreuses restrictions au postulat de Planck ne signifient pas du tout que le calcul des entropies absolues examiné dans la division précédente perd son sens. Si l'on ne tient pas compte de ces restrictions, même dans les rares cas où elles atteignent des grandeurs importantes, la divergence dans S et ΔS sera de l'ordre de R u.e., ce qui calculé pour ΔG constitue une valeur se trouvant, en règle générale, dans les limites de précision des effets thermiques. Les erreurs dues à des facteurs agissant en permanence tels que l'effet isotopique et le spin de noyau sont mutuellement compensées lors de la détermination de ΔS de la réaction vu que les mêmes atomes entrent, en qualité de parties constitutives, aussi bien dans les réactifs de base que dans les produits de réaction *.

Entropies standards

Le calcul de l'équilibre se simplifie grandement (voir page 490) grâce à la présence des tableaux des valeurs de S°_{298} (en ce qui concerne les tableaux analogues de ΔH°_{298} et ΔG°_{298} voir respectivement page 47 et page 440), évaluées par un des moyens suivants.

1. D'après l'équation (XIII.50), dont le dernier terme est égal à

$$\int_{T_{\text{tr. ph}}}^{298,2} \frac{C_P}{T}\, dT$$

avec calcul pour les gaz à l'état standard suivant l'équation

$$S^\circ_T = S_T + \frac{27}{32} \cdot \frac{RT^3_{\text{cr}}}{T^3} \frac{P}{P_{\text{cr}}} \qquad \text{(XIII.52)}$$

écrite pour la température d'ébullition et obtenue par la combinaison de l'équation d'état (VI.20) et de l'équation (IV.19).

La correction exprimée par l'équation (XIII.52) est, en règle générale, de l'ordre de 0,1 u.e. et peut ne pas être prise en considération dans les calculs approchés.

Les valeurs de S°_{298} pour les composés à l'état de gaz parfait (quand à 25 °C les corps sont à l'état liquide ou solide) sont calculées d'après l'équation

$$(S^g_{298})^\circ = S^l_{298} + \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_{298}}{298} + \frac{27RT^3_{\text{cr}}P_{298}}{32 \cdot 298{,}2^3 \cdot P_{\text{cr}}} - R \ln \frac{1}{P_{298}} \qquad \text{(XIII.53)}$$

Les valeurs de S°_{298} pour les ions (dans une solution aqueuse) ne sont pas absolues contrairement aux autres valeurs standard des entropies. Elles se rapportent à l'entropie standard de l'ion

* Les processus d'échange isotopique et les réactions aux basses températures, où prend part l'hydrogène (au-dessous de 0 °C) ou le deutérium (au-dessous de —70 °C), sont des exceptions.

hydrogène posée comme nulle. On élimine cet aspect conventionnel, si l'on calcule l'entropie sommaire des ions, en lesquels le composé chimique est décomposé. Par exemple, la grandeur

$$2\,(S^\circ_{298})_{K^+} + (S^\circ_{298})_{CO_3^{2-}} = 2\cdot 24{,}12 + (-13{,}6) = 34{,}64 \text{ u.e.}$$

représente une entropie absolue du carbonate de potassium dans une solution aqueuse à l'état standard lors de sa dissociation totale.

2. A l'aide des méthodes statistiques d'après le modèle de la molécule et les données spectroscopiques (voir chapitre XV).

3. A l'aide des méthodes indirectes de calcul, par exemple à l'aide des valeurs de ΔG°_{298} et de ΔH°_{298} combinées avec les valeurs connues de S°_{298}, c'est-à-dire d'après l'équation (V.22).

4. Au moyen des méthodes de calcul approchées (voir pages 480 à 490).

Les valeurs de S°_{298} (sans compter les valeurs évaluées) sont actuellement connues pour plus de 2500 corps.

La liste des entropies standard est donnée dans les *Tableaux 19*, *20* et à l'*Appendice 1*.

Tableau 19

Entropies standard de certaines substances *

Substance	S°_{298}	Substance	S°_{298}
Ba (c)	16,0 **	H_2O (g)	45,106
Br_2 (g)	58,645	H_2O (l)	16,75
C (diamant)	0,566	KBr (c)	22,93
C (graphite)	1,372	KCl (c)	19,73
CO (g)	47,214	K_2CrO_4 (c)	46,2 **
C_2H_5COOH (l)	51,0 ***	MgS (c)	10,6 **
C_2H_5OH (g)	67,5	NO (g)	50,33
C_2H_6 (g)	54,85	NOCl (g)	62,53
C_6H_6 (g)	64,34	NaCl (c)	17,24
CaS (c)	13,5	NaI (c)	24,0 ***
$CaSiO_3$ (c)	19,6	Na_2SiO_3 (c)	27,21
Ca_2TiO_4 (c)	31 ****	S_2 (g)	54,50
$FeCl_2$ (c)	28,2	Sn (c), gris	10,55
Fe_3O_4 (c)	34,94	SrS (c)	17,0 **
H_2 (g)	31,195	$ZnCl_2$ (c)	26,64

* Voir également le *Tableau 20* et l'*Appendice 1*.
** Calculé d'après la méthode de Kiréev (voir page 480).
*** Calculé d'après l'équation (XIII.66) avec $X = C_p$.
**** Calculé d'après l'équation (XIII.65).

Dans le *Tableau 20* sont comparées les entropies standard calculées à l'aide des équations (XIII.50) et (XIII.52) et celles qui sont

évaluées théoriquement à l'aide des méthodes statistiques. L'exactitude des deux méthodes de calcul est confirmée par la coïncidence des données citées dans les limites de leur erreur.

Tableau 20

Entropies standard de certains gaz, calculées à l'aide des méthodes thermodynamiques et statistiques

Gaz	S°_{298}		Gaz	S°_{298}	
	thermochim.	spectroscop.		thermochim.	spectroscop.
Ar	36,95±0,2	36,99±0,01	HBr	47,63±0,15	47,46±0,05
Kr	39,17±0,10	39,20±0,01	HCN	47,98±0,2	48,21±0,10
Ne	35,01±0,10	34,95±0,01	HCl	44,47±0,15	44,64±0,05
Xe	40,7±0,3	40,54±0,01	HI	49,48±0,15	49,35±0,05
Cl_2	53,31±0,10	53,29±0,01	H_2S	49,10±0,10	49,18±0,10
N_2	45,93±0,15	45,77±0,01	NH_3	45,96±0,10	46,03±0,03
O_2	49,10±0,10	49,00±0,01	PH_3	50,35±0,10	50,37±0,2
CO	46,2	47,21±0,01	SO_2	59,24±0,10	59,29±0,15
CO_2	51,11±0,10	51,07±0,05	CH_4	44,45±0,2	44,52±0,10
COS	55,27±0,10	55,32±0,10	C_2H_4	52,48	52,45

Exemple 17. A partir des données présentées ci-dessous calculer l'entropie standard de l'éthène :

T	C_P	T	C_P	T	C_P
15	0,682	80	11,55	120	16,32
20	1,519	85	12,35	130	16,21
25	2,537	90	13,29	140	16,12
30	3,559	95	14,73	150	16,07
35	4,682	98,1	16,03	160	16,04
40	5,665	100	17,05	169,4 ***	3237 ****
45	5,542	101,4	17,97	179,6	8,786
50	7,394	102,3	18,59	192,8	8,807
55	8,211	103,0	19,62	210,8	8,930
60	8,923	103,6	20,58	231,4	9,177
65	9,553	103,9 *	800,8 **	250,9	9,464
70	10,18	105	16,54	272,1	9,910
75	10,83	110	16,46	293,5	10,337

* T_{fus} ;
** ΔH_{fus} ;
*** $T_{éb}$;
**** ΔH_{vap}.

Solution. L'entropie de l'éthène est égale, conformément à l'équation (XIII.50), à

$$S^g_{298} = \int_0^{15} \frac{(C_P)^c_{C_2H_4}}{T}\,dT + \int_{15}^{103,9} \frac{(C_P)^c_{C_2H_4}}{103,9}\,dT + \frac{800,8}{103,9} + \int_{103,9}^{169,4} \frac{(C_P)^l_{C_2H_4}}{T}\,dT + \frac{3237}{169,4} + \int_{169,4}^{298,2} \frac{(C_P)^g_{C_2H_4}}{T}\,dT$$

On calcule les termes intégraux après avoir construit le diagramme dans les coordonnées $C_P/T = \varphi(T)$ (voir fig. 170, page 469) et avoir converti pour ceci les valeurs citées de C_P en C_P/T.

La première intégrale obtenue d'après le diagramme par extrapolation donne $S_{15,0} = 0,24$ [le calcul d'après (XIII.51) donne $S_{15,0} = 0,23$; l'extrapolation d'après (III.14) ($\theta = 130$) donne $S_{15,0} = 0,25$]. On aura donc:

$S^c_{15,0} - S^c_0$, extrapolation	0,24
$S^c_{103,9} - S^c_{15,0}$, intégration graphique	12,21
$\Delta S_{fus} = S^l_{103,9} - S^c_{103,9} = 800,8 : 103,9$	7,70
$S^l_{169,4} - S^l_{103,9}$, intégration graphique	7,91
$\Delta S_{vap} = S^g_{169,4} - S^l_{169,4} = 3237 : 169,4$	19,11
$(S^\circ_{169,4})^g - S^g_{169,4} = \dfrac{27 \cdot 1,987 \cdot 282,4^3 \cdot 1}{32 \cdot 169,4^3 \cdot 50,0}$	0,16
$S^g_{298,2} - S^g_{169,4}$, intégration graphique	5,12
S°_{298}	52,45 u.e.

La somme des premiers cinq termes (47,17 u.e.) donne l'entropie de l'éthène à l'état de gaz réel au point d'ébullition. Le sixième terme correspond à la correction pour l'écart de C_2H_4 par rapport à l'état du gaz parfait; il est déterminé à l'aide de (XIII.52) (les paramètres critiques sont empruntés à l'*Appendice 9*). Ainsi donc, la somme des premiers six termes est égale à l'entropie de l'éthène à l'état de gaz parfait à $P = 1$ et $T = 169,4$.

Entropie et nature du corps

L'introduction des entropies standards permet de poser le problème de la relation entre les entropies et les particularités des corps, car la différence dans les valeurs de S°_{298} (S°_T) traduit (à un état d'agrégation identique) uniquement la différence dans la nature des corps. Voici quelques exemples.

L'entropie dans les séries E_n, ECl_n, $A \cdot nH_2O$ et dans les séries de corps qui leur sont semblables s'accroît avec l'accroissement du poids moléculaire. A titre d'exemple, on peut citer Se (g) (S°_{298} =

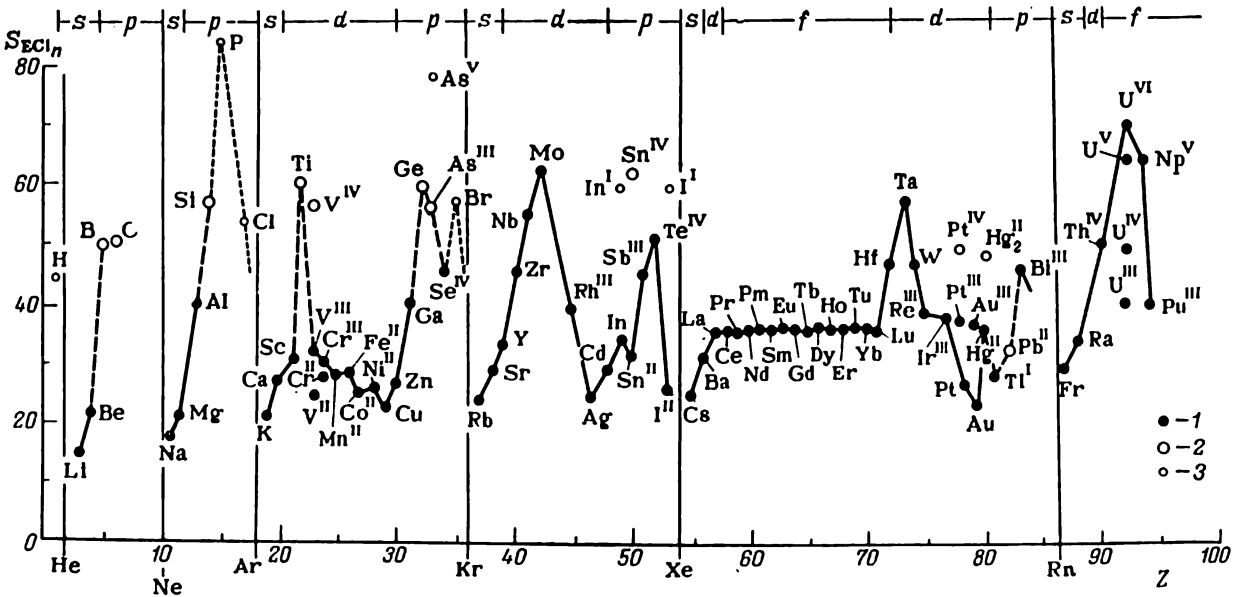


Fig. 172. Entropies standards S°_{298} des chlorures en fonction du numéro d'ordre de l'élément:
1 — composés cristallins; *2* — composés liquides; *3* — composés gazeux.

= 42,12 u.e.) *, Se_2 (g) (60,22), Se_6 (g) (~110); $PtBr_2$ (c) (12,77); $PtBr_3$ (c) (26,60), $PtBr_4$ (c) (39,09). L'entropie augmente dans les séries homologues des composés organiques.

Il découle de l'équation (IV.26) que, les autres conditions étant identiques, S°_{298} doit baisser avec l'accroissement de la solidité du corps, c'est-à-dire de l'attraction interatomique dans ce corps. Ainsi, $S_{Cs(c)}$ (20,16) $\gg$ $S_{W(c)}$ (7,80).

La relation entre S°_T (et, en particulier, S°_{298}) et la nature du corps se manifeste d'une façon la plus évidente quand on examine les corps inorganiques sous l'optique du système périodique des

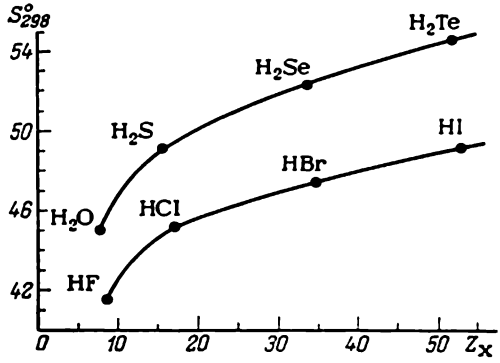


Fig. 173. Entropies standards de H_2X et HX (X — F, Cl, Br, I) en fonction de Z_X.

éléments de D. Mendéléev. L'image générale de la périodicité se traduit par un diagramme analogue à celui qui est représenté sur la figure 172. Dans ce cas, compte tenu de la sensibilité des valeurs de S à l'état d'agrégation du corps ($S^g \gg S^l > S^c$), cette image est un peu faussée par le fait que dans les conditions standards certains chlorures sont liquides (par exemple $SiCl_4$) et certains sont gazeux (par exemple HCl). Ceci entraîne une augmentation (particulièrement brusque pour les corps gazeux) des valeurs de S°_{298}, c'est-à-dire le déplacement vers le haut des points correspondants sur la figure 172. Dans la série des corps semblables S°_{298} s'accroît dans le sous-groupe (fig. 173). Dans la période la variation de S°_{298} peut être plus compliquée. On peut s'en rendre compte d'après un exemple de la figure 174; le passage du lithium mou au diamant superdur est accompagné de la chute de S°_{298} (bien que le poids atomique augmente), puis, vu l'état gazeux des éléments suivants, S°_{298} augmente brusquement. (Il découle des valeurs de S°_{298} représentées sur ce dessin pour les éléments du sous-groupe VII que l'hydrogène est dans

* Ici et dans la suite on a indiqué entre parenthèses les valeurs de S°_{298} en u.e.

une certaine mesure un analogue des halogènes). La similitude des corps due à la disposition des éléments qui les constituent dans le système périodique, se manifeste également dans la proximité des entropies standards de ces corps. Ainsi, S°_{AlN} ($\sim 4{,}8$) $\approx S^\circ_C$ (0,566) + + S°_{Si} (4,50), S°_{InAs} (~ 20) $\approx S^\circ_{Ge}$ (7,44) + S_{Sn} (12,32). Des éga-

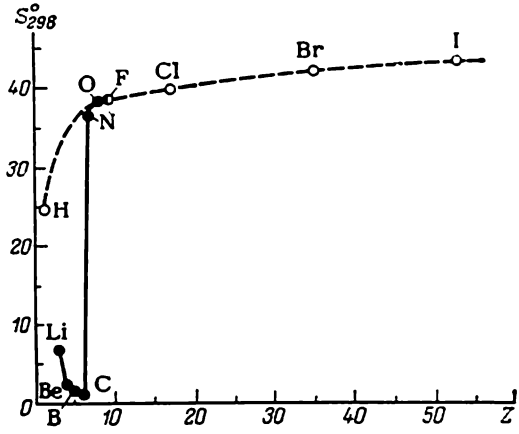


Fig. 174. Entropies standards des éléments de la 2ème période (ligne ininterrompue) et du sous-groupe VIIA (en pointillé) en fonction du numéro d'ordre.

lités approchées de ce genre sont d'autant plus exactes que la structure (et la solidité) des corps comparés est proche.

Envisageons les composés organiques. Il s'y manifeste d'une manière particulièrement évidente la sensibilité de l'entropie à la structure, en particulier à ce que la mise en ordre de la structure (grande symétrie) des molécules aboutit à la chute de l'entropie. Voici deux exemples:

$$CH_3-(CH_2)_5-CH_3\ (l) \qquad (78.5)$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_3\ (l) \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad (71.6)$$

$$CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3\ (l) \qquad (63.8)$$

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2\ (l) \\ | & & | \\ H_2C & — & CH_2 \end{array} \qquad (48.8)$$

Dans la série de *n*-pentane (83,40), pentène-1 (82,65), pentine-1 (78,82) et spiropentane (67,45) à l'état gazeux l'entropie baisse non tant à cause de la diminution du nombre d'atomes de l'hydrogène qu'à la suite de l'accroissement de la multiplicité de la liaison — ce dernier facteur rend la structure de la molécule plus rigide. Il est naturel que la chute est particulièrement grande lorsqu'on passe du pentine au spiropentane.

Quelques méthodes approchées de calcul de l'entropie

Etant donné qu'on dispose des valeurs de S°_{298} pour un grand nombre de corps différents, on peut mettre en lumière quelques régularités. Ceci permet d'élargir la quantité de données, sans recourir à la mesure directe de l'équilibre et aux difficiles mesures calorimétriques à basse température. Ci-dessous, on peut trouver quelques équations pour le calcul de l'entropie standard des composés inorganiques et organiques (pour simplifier les symboles S°_{298} sont le plus souvent remplacés par S).

Corps inorganiques. A la base du calcul de S° d'après la méthode de V. Kiréev (1947) on a posé :

1) ΔS°_a, entropies de formation du composé à partir des éléments à l'état hypothétique de gaz parfait monoatomique à P et T donnés ;

2) ΔS°_i, entropies de formation des composés à partir des éléments à condition que les éléments et les composés se trouvent à l'état de gaz parfait (pour les éléments, de gaz monoatomique).

Par conséquent

$$\Delta S^\circ_a = S^\circ - \sum n_{\text{él}} (S^\circ_{\text{él}})_i \qquad \text{(XIII.54)}$$

et

$$\Delta S^\circ_i = S^\circ_i - \sum n_{\text{él}} (S^\circ_{\text{él}})_i \qquad \text{(XIII.55)}$$

La liaison entre ΔS°, ΔS°_a et ΔS°_i est exprimée par la relation

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_a - [\sum n_{\text{él}} S^\circ_{\text{él}} - \sum n_{\text{él}} (S^\circ_{\text{él}})_i] =$$
$$= \Delta S^\circ_i + (S^\circ - S^\circ_i) - [\sum n_{\text{él}} S^\circ_{\text{él}} - \sum n_{\text{él}} (S^\circ_{\text{él}})_i] \qquad \text{(XIII.56)}$$

La grandeur ΔS°_a est déterminée en général, à l'exception de quelques cas isolés, par la quantité d'atomes dans la molécule du composé. En cas de variations relativement grandes des valeurs de ΔS°_a, on pourra, en classant les corps selon le type des molécules (composition et structure) en sous-groupes, rétrécir l'intervalle de variations. Ainsi, pour les 42 composés étudiés à cinq atomes ΔS°_a varie dans les limites de —127 à —183 u.e., pour les oxydes et les sulfures (Me_2O_3 et Me_2S_3) de —173 à —183 u.e., pour $MeCO_3$ et $MeSiO_3$ de —164 à —175 u.e., pour les composés du type $MeXO_3$ (X — N, Cl, Br, I)

de —157 à —163 u.e. D'autre part, à l'intérieur du sous-groupe des composés d'un même type, on découvre des régularités dues au type du métal, du reste acide et à la position de l'élément correspondant dans le système périodique. Par exemple, le passage, à l'intérieur d'un sous-groupe du système de Mendéléev, d'un élément de poids atomique moins grand à un élément de poids atomique plus grand est accompagné de la diminution des valeurs absolues de ΔS_a° des composés d'un même type.

La régularité des variations de ΔS_a° se manifeste donc d'une manière si évidente que l'on peut prédire les valeurs inconnues de ΔS_a°, et calculer d'après ces valeurs à l'aide de (XIII.54) les entropies standards des corps inconnus. Lors du passage de 1 atome-g d'élément de son état normal dans les conditions standards à l'état de gaz monoatomique parfait, les variations d'entropie, c'est-à-dire les valeurs $(S_{\text{él}}^\circ)_i - S_{\text{él}}^\circ$ nécessaires pour le calcul, sont connues pour presque tous les éléments ; ces valeurs figurent dans le *Tableau 21*.

Tableau 21

Variation d'entropie lors du passage de 1 atome-g de l'élément de l'état normal dans les conditions standards à l'état de gaz monoatomique parfait

H	11,78	Be	30,28	Al	32,56	Ge	30,0	Sb	32,6	Mo	36,6	Co	36,1
Li	26,45	Mg	35,51	Ga	30,19	Sn	27,9	Bi	31,1	W	33,6	Ni	36,4
Na	24,52	Ca	27,05	In	(29,2)	Pb	26,4	V	36,6	F	13,64	Ru	37,6
K	23,1	Sr	(26,7)	Tl	27,8	Ti	36,5	Nb	(31,99)	Cl	12,81	Rh	36,8
Rb	24,0	Ba	(24,5)	Sc	(33,8)	Zr	33,8	O	13,96	Br	23,46	Pd	31,0
Cs	22,2	Zn	28,46	Y	(32,4)	Hf	31,6	S	32,48	I	29,2	Os	(38,0)
Cu	31,78	Cd	27,8	La	29,9	N	13,72	Se	31,2	Mn	33,89	Ir	36,6
Ag	31,13	Hg	23,3	C	36,41	P	28,4	Te	31,8	Fe	36,63	Pt	36,0
Au	31,74	B	35,0	Si	35,63	As	33,2	Cr	36,0				

Pour leur calcul on s'est servi des valeurs de l'entropie standard des éléments, de la chaleur de dissociation, de la chaleur de sublimation (ou de vaporisation) et de la pression de la vapeur saturante à 25 °C.

On est ainsi parvenu à prédire les valeurs inconnues des entropies standards de nombreux composés à 0,3 ou 1,5 u.e. près (quelques-unes de ces données sont incluses dans le *Tableau 19*). L'erreur du calcul constitue en moyenne 1 à 2 u.e. et ce n'est que dans certains cas isolés qu'elle augmente jusqu'à 5 u.e. En comparant l'entropie d'un grand nombre de composés et en disposant de données très précises pour réaliser le calcul de ΔS_a°, on peut réduire l'erreur de calcul à moins de 1 u.e.

L'influence de l'état d'agrégation des éléments étant éliminée, on découvre dans les valeurs de ΔS_a° des régularités déterminées.

Ceci est encore plus caractéristique pour ΔS_i°, car l'influence de l'état d'agrégation du composé même y est exclue : à l'intérieur des groupes ΔS_i° subissent des variations moins grandes, tandis qu'entre ΔS_i° des différents groupes il y a une frontière bien plus nette que pour le cas de ΔS_a°. Ainsi, pour les 52 composés biatomiques étudiés ΔS_a° se trouve dans les limites de —52 à —74 u.e., tandis que ΔS_i° varie de —17 à —28 u.e. ; pour 15 halogénures MeX, la première grandeur prend les valeurs de —56 à —62, et la seconde de —19,5 à —22,5, etc. Des variations insignifiantes pour des composés identiques à l'intérieur du sous-groupe donnent la possibilité de prédire avec une grande précision les valeurs de S° pour les composés non étudiés.

Une quantité limitée du matériel expérimental [ΔH_{vap}, ΔH_{subl}, $P = \varphi(T)$] pour les composés, ainsi que l'impossibilité dans un certain nombre de cas d'établir ces données pour les composés labiles, par exemple pour les cristallohydrates, carbonates, sels doubles, empêchent de procéder largement au calcul de ΔS_i°. C'est pourquoi le calcul par ΔS_a° fut exécuté par V. Kiréev pour 260 composés, tandis que le calcul par ΔS_i° ne put être effectué que pour 70 composés.

A. Kapoustinski et K. Yatsimirski (1948) ont proposé une méthode permettant de calculer l'entropie des composés cristallins du type ionique, qui se fonde sur l'additivité des entropies des ions dans le cristal. En qualité de grandeur de départ, on a adopté $S_{K^+}^c = 10$ u.e. correspondant à la valeur $S_{KCl}^c = 19{,}8$ u.e. Les entropies des ions nécessaires pour le calcul peuvent être calculées soit d'après les entropies des composés étudiés au moyen de la règle d'additivité, soit d'après l'équation

$$S_i^c = {}^3/_2 R \ln A - 1{,}5\, z^2/r \qquad \text{(XIII.57)}$$

où A est le poids atomique, z la charge de l'ion, r son rayon en Å.

La vérification sur 30 composés formés par des ions simples et des ions à double charge a montré que les divergences entre les données calculées et les données expérimentales ne dépassent pas 2 u.e. Pour les ions à charges bien plus grandes, la règle d'additivité ne sera probablement pas observée.

En développant la méthode de calcul de l'entropie qu'il a proposée V. Kiréev a démontré que l'on peut obtenir de bons résultats au cours du calcul en considérant la réaction de formation d'un composé non pas à partir des corps simples, mais à partir des parties constitutives plus complexes, par exemple des carbonates de métaux à partir des oxydes de métal et du bioxyde de carbone, des sels hydratés et de H_2O (s), etc. On élimine alors non seulement l'influence de la différence dans l'état de valence, mais aussi en grande partie des différences de structure, car on compare les composés d'un même

type. Ainsi, pour les sels d'un même type des oxyacides

$$S^{\circ} = \sum S^{\circ}_{ox} + \Delta S^{\circ\prime}$$

et en première approximation $\Delta S^{\circ\prime} = 0$, tandis qu'en deuxième $\Delta S^{\circ\prime} = \text{const}$.

R.Wenner [C4] recommande les relations approchées:

1) pour les composés solides

$$S = A \lg M + B \qquad \text{(XIII.58)}$$

2) pour les gaz

$$S = A' M^{B'} \qquad \text{(XIII.59)}$$

où M est le poids moléculaire.

Dans ces équations, les constantes A, B, A' et B' sont invariables pour les corps d'un même type. C'est pourquoi, en disposant des valeurs de l'entropie de deux représentants d'un groupe quelconque de composés (par exemple des halogénures MeX ou des oxydes MeO, etc.), on pourra calculer, d'après le diagramme $\ln S = \varphi(\ln M)$, les entropies des corps non étudiés.

On peut mettre en jeu un procédé semblable pour le calcul d'après (XIII.59), où A' et B' sont constants pour les corps dont la molécule comprend le même nombre d'atomes. L'erreur du calcul ne dépasse généralement pas 2 à 4 u.e. Examinons encore deux équations, où l'entropie du corps est liée à d'autres propriétés.

D'après E. Eastman (1923), les entropies des corps solides (calculées pour 1 atome-g)

$$S = {}^{3}/_{2} R \ln A_{moy} + R \ln V_{moy} - {}^{3}/_{2} R \ln T_{fus} + a \qquad \text{(XIII.60)}$$

où A_{moy} est le poids atomique moyen, c'est-à-dire le poids moléculaire divisé par le nombre d'atomes dans la molécule; V_{moy} le volume atomique moyen, c'est-à-dire le poids atomique moyen divisé par la densité; a la constante égale à 12,5 ± 2 (pour les corps apparentés, l'intervalle des variations est plus petit).

Hertz (1931) a découvert que

$$S^{\circ} \sqrt[3]{c} \approx \text{const} = 4{,}9n \qquad \text{(XIII.61)}$$

où c est la chaleur spécifique à $t = 25$ °C, n le nombre d'atomes dans le composé.

La vérification de (XIII.61) sur les éléments halogénures (avec des molécules à deux, trois et quatre atomes) et sulfures (avec des molécules à deux, trois, quatre et cinq atomes) a montré que l'erreur ne dépasse pas en moyenne 1 à 2 u.e.

Parmi les autres équations, il convient de noter la formule approchée de K. Yatsimirski (1947)

$$S = \sum S_{él} - a \cdot \Delta V \qquad \text{(XIII.62)}$$

dont la précision pour les composés binaires est évaluée par l'auteur à ±2 u.e. (les V se rapportent aux éléments solides). Cette équation peut aussi être appliquée aux composés encore plus complexes, et dans ces cas $\sum S_{él}$ peut être égale à la somme des entropies des parties constitutives de la molécule (par exemple Na_2O et SiO_2 pour Na_2SiO_3); alors ΔV sera égal à la différence entre le volume de 1 mole de composé et la somme des volumes molaires des parties constitutives. Si l'on exprime ΔV en cm³/mole, la constante de proportionnalité $a \approx {}^{1}/_{3}$.

A. Kapoustinski (1941) a établi que dans les solutions

1) les entropies des ions de dimensions identiques sont des fonctions linéaires des charges des ions;

2) les entropies des ions de valence identique représentent une fonction linéaire de l'inverse des rayons ioniques.

Exemple 18. A l'aide des données figurant dans les *Tableaux 19* (page 474), *21* (page 481) et dans l'*Appendice 1*, évaluer l'entropie de formation de KCl à partir des éléments pris à l'état de gaz parfait monoatomique. En se servant de la valeur obtenue, calculer S°_{298} pour KX et MeCl. Estimer également la précision du calcul de S°_{298} d'après la méthode de Kiréev pour MeX.

Solution. Conformément aux données de table les entropies des éléments à l'état idéalisé sont égales à

$$(S_i)_K = 23{,}1 + 15{,}34 = 38{,}44$$

$$(S_i)_{Cl} = 12{,}81 + 0{,}5 \cdot 53{,}293 = 39{,}46$$

Alors d'après (XIII.54)

$$(\Delta S^\circ_a)_{KCl} = 19{,}73 - (38{,}44 + 39{,}46) = -58{,}17$$

En adoptant aussi pour KBr la valeur calculée pour ΔS°_a, on aura

$$-58{,}17 = (S^\circ_{KBr})_{298} - [38{,}44 + (23{,}46 + 0{,}5 \cdot 36{,}38)]$$

d'où $(S^\circ_{KBr})_{298} = 21{,}92$, ce qui diffère de la valeur de table de 1,0 u.e. La divergence moyenne pour les sels étudiés du type KX constitue ~1,2 u.e.

Le calcul de S°_{298} pour NaCl, RbCl, CuCl, AgCl, HgCl, TlCl (anion commun) donne des résultats qui se distinguent des résultats calorimétriques de 0,8 u.e. en moyenne. La divergence moyenne constitue 1,2 u.e. pour les 19 composés étudiés du type MeX.

Exemple 19. Calculer d'après la méthode de Kapoustinski et Yatsimirski l'entropie standard de NaI, si $r_{Na^+} = 0{,}95$ et $r_{I^-} = 2{,}16$ Å.

Solution. 1. En mettant en jeu la règle d'additivité et en s'appuyant sur les données figurant dans le *Tableau 19* et dans l'*Appendice 1*, on trouve

$$S^c_{I^-} = S^\circ_{KI} - S^c_{K^+} = 24{,}9 - 10 = 14{,}9 \text{ u.e.}$$

$$S^c_{Cl^-} = S^\circ_{KCl} - S^c_{K^+} = 19{,}8 - 10 = 9{,}8 \text{ u.e}$$

$$S^c_{Na^+} = S^\circ_{NaCl} - S^c_{Cl^-} = 17{,}2 - 9{,}8 = 7{,}4 \text{ u.e.}$$

C'est pourquoi

$$S^\circ_{NaI} = S^c_{Na^+} + S^c_{I^-} = 7{,}4 + 14{,}9 = 22{,}3 \text{ u.e.}$$

ce qui se distingue de la donnée de table de ~1,7 u.e.

2. D'après (XIII.57), on obtient

$$S^c_{Na^+} = \frac{3}{2} R \ln 23{,}0 - 1{,}5 \frac{1^2}{0{,}95} = 7{,}77 \text{ u.e.}$$

et

$$S^c_{I^-} = \frac{3}{2} R \ln 126{,}9 - 1{,}5 \frac{1^2}{2{,}16} = 13{,}75 \text{ u.e.}$$

d'où $S^\circ_{NaI} = 7{,}77 + 13{,}75 = 21{,}52$ u.e.

Exemple 20. Calculer l'entropie standard de KCl d'après les équations (XIII.58), (XIII.60) et (XIII.61) et comparer avec la valeur exacte de $S^\circ_{298} = 19{,}73$.

Solution. 1. Pour le calcul d'après (XIII.58), on mettra en jeu les valeurs $S^\circ_{NaCl} = 17{,}34$ et $S^\circ_{KBr} = 23{,}05$; alors après substitution, on aura

$$17{,}34 = 1{,}7668A + B \quad \text{et} \quad 23{,}05 = 2{,}0756A + B$$

d'où $A = 18{,}6$ et $B = -15{,}6$. Par conséquent, pour les halogénures

$$S^{\circ}_{MeX} = 18{,}6 \lg M - 15{,}6$$

d'où $S^{\circ}_{KCl} = 19{,}2$.

2. On trouve dans l'aide-mémoire $\rho_{KCl} = 1{,}992$ g/cm³ ([D6], v. 5, page 183) et $(t_{fus})_{KCl} = 772{,}3$ ([D6], v. 7, page 323) et d'après (XIII.60) on aura

$$S^{\circ}_{KCl} = 4{,}576\left(\frac{3}{2}\lg\frac{74{,}553}{2} + \lg\frac{74{,}553}{2\cdot 1{,}992} - \frac{3}{2}\lg 1045{,}5\right) + \\ + 12{,}5 = 8{,}3 \text{ cal/(degré·atome-g)}$$

d'où $S^{\circ}_{KCl} = 16{,}6$.

3. D'après (XIII.61)

$$S^{\circ}_{KCl} = \frac{4{,}9\cdot 2}{\sqrt[3]{0{,}164}} = 17{,}5$$

où 0,164 est la chaleur spécifique de KCl à $t = 25$ (voir l'*Appendice 1*).

Corps organiques. Pour l'évaluation de S des composés organiques à l'état de gaz parfait, on peut mettre en jeu une méthode de calcul analogue à la méthode permettant de calculer la chaleur standard de formation [C26] (voir page 52). Les grandeurs nécessaires pour le calcul sont présentées dans l'*Appendice 2*. La divergence avec les données expérimentales ne dépasse pas 2 u.e. Pour le calcul approché, on peut recommander l'équation (XIII.58).

Pour une estimation assez approximative de l'entropie des composés à l'état solide et liquide, on peut se servir des données qu'on obtient en comparant la variation des valeurs de ΔS provoquée par différentes modifications de la structure moléculaire. Les données mentionnées figurent dans le *Tableau 22*.

Pour une estimation approximative on peut mettre en jeu les équations de I. Strelkov (1936)

$$S^{c} \approx 1{,}1C^{c}_{P} \text{ et } S^{l} \approx 1{,}4C^{l}_{P} \qquad \text{(XIII.63)}$$

Les entropies standards des hydrocarbures aliphatiques liquides à chaîne ramifiée et des hydrocarbures aromatiques peuvent être évaluées d'après l'équation

$$S \approx 25{,}0 + 7{,}7m + 4{,}5r + 19{,}5p_1 + 26{,}5p_2 \qquad \text{(XIII.64)}$$

où m est le nombre total d'atomes du carbone en dehors du noyau, r le nombre de ramifications, p_1 le nombre de groupes phényliques, p_2 le nombre de noyaux saturés (du cyclopentane ou du cyclohexane).

Tableau 22

Variations de S°_{298} selon les changements de structure moléculaire [B 58]

Modification structurale	Variation de l'entropie molaire	
	du corps cristallin	du liquide
Introduction du groupe $-C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ dans la chaîne hydrocarbonée lors de l'estérification	—	13,2
Introduction dans la chaîne de la liaison —O— lors de l'éthérification	—	5,0
Substitution à H de la chaîne hydrocarbonée principale du groupe CH_3	5,0 (?)	3,2
Substitution à H de la chaîne hydrocarbonée principale du groupe C_2H_5	—	10,9
Substitution à H du groupe CH_3 dans le noyau hydrocarboné	5,8	7,7
Substitution à H du groupe C_2H_5 dans le noyau hydrocarboné	11,6 (?)	15,4
Substitution à H du groupe COOH avec la formation de l'acide	5,8	7,7
Substitution à H du groupe NH_2 avec la formation des amines	0,0	0,0
Substitution à H du groupe NO_2 avec la formation des composés nitrés	7,0	8,0
Substitution à H du groupe OH avec la formation de l'alcool primaire monoatomique	0 (?)	—1,5
Substitution à H du groupe OH avec la formation de l'alcool secondaire monoatomique	0,5 (?)	—4,0
Substitution à H du groupe OH avec la formation de l'alcool tertiaire monoatomique	0,5 (?)	—6,0
Substitution à H du groupe OH avec la formation du phénol	0,0	0 (?)
Substitution à H de OH avec la formation du composé polyhydroxylé	0,5 (?)	0,5 (?)
Substitution à H du brome	7,5	9,0 (?)
Substitution à H de l'iode	9,0 (?)	11,0 (?)
Substitution à H du chlore	6,0	7,0 (?)
Substitution à H du groupe C_6H_5 lié à C	17,0	19,5
Substitution à H, lié à C, du noyau du cyclohexane ou du cyclopentane	—	26,5
Substitution à 2H de l'oxygène lors de la formation de l'aldéhyde	1,0 (?)	5,0 (?)
Substitution à 2H de l'oxygène lors de la formation du cétone	1,0	0,5 (?)
Substitution à O du soufre bivalent	2,0 (?)	2,0 (?)
Transformation de la liaison simple en liaison double, du type éthylénique	—2,7	—2,7
Prolongement de la chaîne hydrocarbonée par le groupe CH_2	5,8	7,7

Exemple 21. Calculer l'entropie standard du diméthyl-2,3 hexane et du diméthyl-2,2 hexane gazeux.

Solution. Pour le diméthyl-2,3 hexane on aura (*Appendice 2*):

	(A)	(B)	
Corps principal (CH_4) (*Appendice 2A*)			44,50
Substitution à H primaire du groupe CH_3 (*Appendice 2B*) . . .			10,35
Substitution à H secondaire du groupe CH_3 (*Appendice 2C*)	1	1 . .	10,10
	1	2 . .	9,18
	1	2 . .	9,18
	1	2 . .	9,18
Méthyles latéraux (*Appendice 2C*)	2	2 . .	7,15
	2	3 . .	6,53
			106,17 u.e.

ce qui se distingue de 0,06 u.e. par rapport à la valeur expérimentale 106,11.

Pour le diméthyl-2,2 hexane les constituants de S°_{298} sont les mêmes, excepté la dernière grandeur égale à 3,87 [(A) = 3 et (B) = 2]. C'est pourquoi pour ce composé S°_{298} = 103,51 u.e., ce qui se distingue de 0,45 u.e. par rapport à la valeur expérimentale 103,06.

Calcul comparatif. Pour le calcul approché de l'entropie des corps inorganiques et organiques, on pourra mettre en jeu les méthodes du calcul comparatif [B31], en particulier les dépendances

$$S_{\mathrm{II}} \approx AS_{\mathrm{I}} + B \qquad \text{(XIII.65)}$$

$$S \approx AX + B \qquad \text{(XIII.66)}$$

correspondant à la confrontation (dans les conditions considérées) des valeurs de S en deux séries I et II de corps analogues (exemple de la première méthode du calcul comparatif) et des valeurs de S et de caractéristique X dans une même série de corps analogues (exemple de la deuxième méthode du calcul comparatif), ainsi que la relation du type

$$S_{\mathrm{N}} \approx AS_{\mathrm{M}} + B \qquad \text{(XIII.67)}$$

où sont comparées les valeurs de S de deux corps (M et N) pour des valeurs identiques du paramètre variable (exemple de la quatrième méthode du calcul comparatif). La dépendance représentée sur la figure 175 sert d'illustration à (XIII.65). La linéarité est le résultat de la variation dans le même sens des valeurs de S°_{298} dans les séries confrontées de corps semblables (voir fig. 173); dans chaque série les molécules contiennent une particule commune et diffèrent par une particule, l'analogue d'après le système périodique des éléments. Plus les séries confrontées sont proches, plus A dans (XIII.65) est proche de l'unité. On le voit clairement à la figure 176.

Comme autre exemple de (XIII.65) on peut citer la relation

$$(S^\circ_{298})_{\mathrm{eh(g)}} \approx (S^\circ_{298})_{\mathrm{ef(g)}} - 7{,}3$$

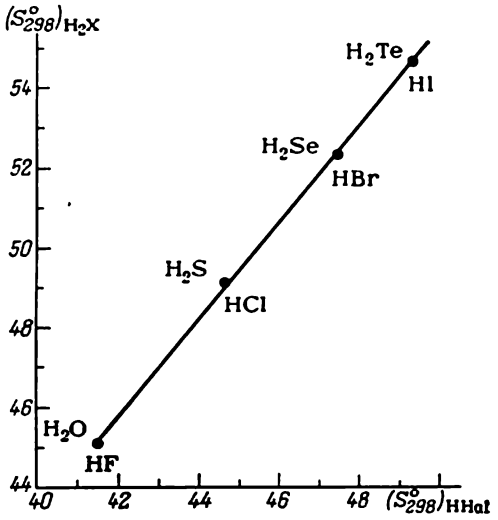


Fig. 175. Interdépendance entre les entropies standards des composés du même type HHal (Hal — F, Cl, Br, I) et H_2X (X — O, S, Se, Te).

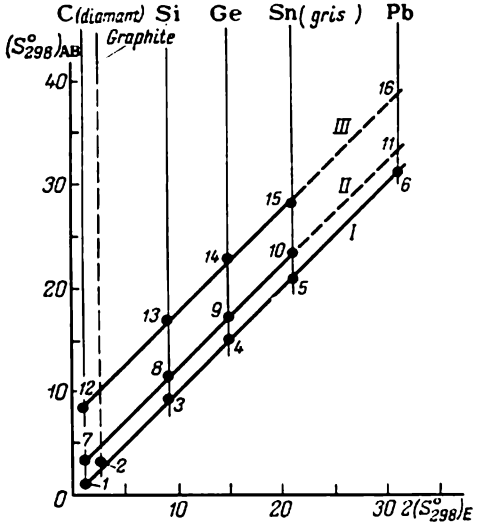


Fig. 176. Interdépendance entre les entropies standards doubles S°_{298} des éléments du sous-groupe du carbone et les entropies standards des composés $A^{III}B^{V}$ (*I*), $A^{II}B^{VI}$ (*II*) et $A^{I}B^{VII}$ (*III*):

1 — BN (borazone); *2* — BN; *3* — AlP; *4* — GaAs; *5* — InSb; *6* — TlBi; *7* — BeO; *8* — MgS; *9* — CaSe; *10* — SrTe; *11* — BaPo; *12* — LiF; *13* — NaCl; *14* — KBr; *15* — RbI; *16* — CsAt.

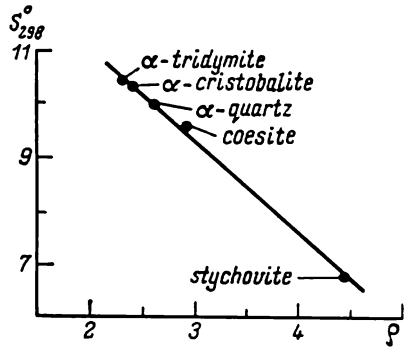


Fig. 177. Relation entre la densité et l'entropie standard des différentes modifications de SiO_2.

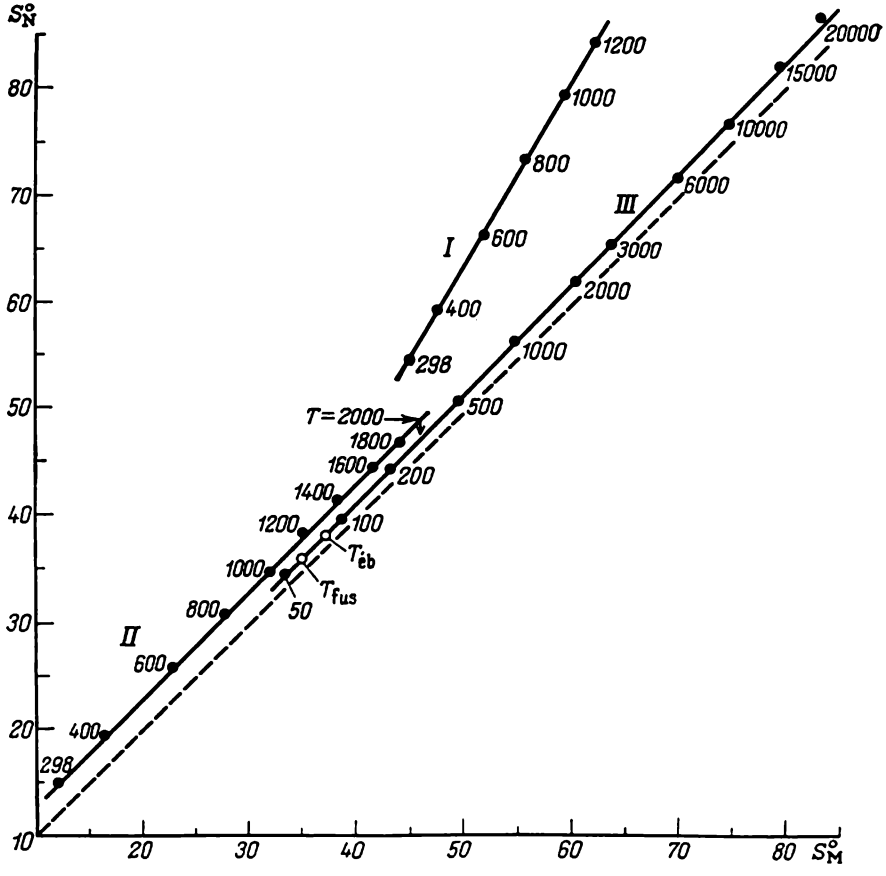


Fig. 178. Interdépendance entre les entropies standards des corps semblables à une température égale:

I — CH_4 (M) et C_2H_6 (N); *II* — ZrO_2 et HfO_2; *III* — N_2 et CO

reliant (avec une erreur moyenne inférieure à 0,3 u.e.) l'entropie standard des hydrures et des fluorures gazeux des métaux alcalins et témoignant de l'analogie de l'hydrogène avec les halogènes dont il a déjà été question. Pour les corps les plus proches on a non seulement $A_1 \approx 1$, mais aussi $B_1 \approx 0$ (droite *I* sur la figure 176).

Comme exemple de la relation (XIII.66) on peut citer la liaison représentée sur la figure 177 : l'augmentation de la densité des analogues isostructuraux (modifications de SiO_2 du type de rutile) aboutit à la chute de leur entropie. A titre d'autre exemple, on peut citer la dépendance linéaire entre l'entropie et la capacité calorifique ($X = C_P$) dans quelques séries des composés semblables.

La figure 178 montre la validité de (XIII.67) sur l'exemple de divers couples de corps semblables. La droite III attire notre attention : premièrement, la similitude entre CO et N_2 est si grande que pour eux $A_4 \approx 1$; deuxièmement, la similitude s'étend à tout l'intervalle de température étudié, embrassant aussi bien l'état gazeux que les états liquide et cristallin de ces corps-analogues. L'équation (XIII.67) peut être aussi utilisée sous forme de relation

$$(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_N \approx A\,(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_M + B$$

Ici également assez souvent $A \approx 1$ (ou $B \approx 0$).

2. Calcul de l'équilibre

Le calcul de l'équilibre se fait à l'aide de l'équation (V.22)

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \qquad \text{(XIII.67a)}$$

où ΔS° est la somme algébrique (compte tenu des coefficients stœchiométriques) des entropies standards S_T° des réactifs.

Après avoir calculé ΔG_T°, on détermine à l'aide de (XIII.8) la constante d'équilibre à la température donnée, et d'après les équations (XIII.20, 21) ΔG° et K_a à une température quelconque. Le problème de l'équilibre d'après les seules données thermiques se trouve ainsi résolu. Si l'on dispose des valeurs de S_{298}° (voir page 473), les calculs deviennent encore plus simples, car dans ce cas l'équation de calcul prendra la forme

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298{,}2\Delta S_{298}^\circ \qquad \text{(XIII.68)}$$

c'est-à-dire qu'il n'est plus nécessaire de calculer les entropies des réactifs, ni même l'effet thermique, car les grandeurs ΔH_{298}° peuvent être empruntées aux tableaux ou bien déterminées de manière indirecte (par exemple, d'après la loi de Hess). Notons à ce propos que c'est précisément à l'aide de l'équation (XIII.68) que furent calculées les valeurs de ΔG_{298}° pour un grand nombre de composés.

Si l'on dispose des données tabulées de $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ et $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ pour tous les réactifs, on pourra mettre en jeu l'équation

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_{298}^\circ) - T\Delta (S_T^\circ - S_{298}^\circ)$$

L'effet thermique de la réaction peut également être calculé comme ΔS_T° par la sommation algébrique des enthalpies des corps. En combinant (XIII.8) avec (XIII.52), on obtient

$$\lg K_a = \frac{1}{4{,}576}\left(\Delta S_T^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T}\right)$$

ou

$$\lg K_a = \frac{1}{4{,}576}\left[\Delta S_T^\circ - \frac{\Delta (H_T^\circ - H_0^\circ)}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T}\right] \qquad \text{(XIII.69)}$$

Dans cette équation l'enthalpie de chaque réactif a été relevée à partir du zéro absolu $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ et définie d'après l'équation

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \sum \int C_P\, dT + \sum \Delta H_{\text{tr. ph}} \qquad \text{(XIII.70)}$$

et l'effet thermique hypothétique au zéro absolu, d'après l'équation

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ) \qquad \text{(XIII.71)}$$

Pour le calcul de ΔH_T° à T de base (voir page 77), on pourra utiliser l'équation

$$\Delta H_{T_1}^\circ = -T\left\{R \ln K_T + \Delta\left[\frac{(G_T^\circ - H_{T_1}^\circ)}{T}\right]\right\} \qquad \text{(XIII.72)}$$

Le calcul de l'équilibre effectué d'après les valeurs absolues des entropies permet de vérifier dans quelle mesure les données expérimentales coïncident avec les données calculées. Cette vérification sur les corps cristallins purs a confirmé la validité de la troisième loi.

Toutefois pour les réactions organiques aussi, les divergences entre les valeurs de ΔS_T°, calculées d'après la troisième loi à l'aide de l'équation (XIII.50) et évaluées au moyen des effets thermiques et des constantes d'équilibre ou bien au moyen des f.é.m. d'après l'équation

$$\Delta S_T^\circ = 23\,062n\, \partial E^\circ/\partial T \qquad \text{(XIII.72a)}$$

obtenue à partir de (XIII.2) et (XIII.52), ne dépassent pas le plus souvent les limites des erreurs de l'expérience (*Tableau 23*).

De cette manière, on peut affirmer que la troisième loi est également valable pour les réactions inorganiques et organiques. Ceci permet de l'utiliser largement en chimie organique, où souvent on ne dispose pas d'autres méthodes pour résoudre ce problème, car assez souvent la réaction se déroule d'une manière si lente que l'on ne peut guère mesurer directement l'équilibre.

Il convient de garder à l'esprit que le manque de précision des valeurs des effets thermiques constitue un facteur susceptible de

Tableau 23

Comparaison des valeurs de ΔS°_{298} de quelques réactions calculées d'après les données d'équilibre et thermochimiques

Réaction	ΔS°_{298} d'après (XIII.67a) ou (XIII.72a)	ΔS°_{298} d'après (XIII.50) et (XIII.52)
$Ag + 1/2Br_2\,(l) = AgBr$ *	−3,02	−2,95
$Ag + 1/2Cl_2\,(g) = AgCl$	−13,73	−13,86
$Ag + 1/2\,Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$	−7,78	−7,54
$C + 2H_2 = CH_4$	19,4	19,8
$C + 1/2O_2 = CO$	21,14	21,34
$(CH_3)_2CHOH\,(l) = (CH_3)_2CO\,(l) + H_2$	36,4	36,1
$CO + H_2O\,(l) = HCOOH\,(l)$	−30,3	−30,1
$HOOC\,(CH_2)_2COOH\,(c) = COOHCH$ trans $= CHCOOH\,(c) + H_2$	30,0	28,9
$C_6H_4\,(OH)_2\,(c) = C_6H_4O_2\,(c) + H_2$ **	35,5	36,4
$CaCO_3 = CaO + CO_2$	38,10	38,37
$H_2 + O_2 + C = HCOOH\,(l)$	−49,3	−50,75
$2H_2 + 1/2O_2 + N_2 + C = CO\,(NH_2)_2\,(c)$	−108,2	−108,9
$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O\,(g)$	36,67	36,45
$1/2Pb + AgCl = 1/2PbCl_2 + Ag$	4,29	4,50
$1/2Pb + AgI = 1/2PbI_2 + Ag$	3,99	4,23
S (rhomb.) = S (monocl.)	−0,22	−0,15
Sn (gris) = Sn (blanc)	1,87	1,75
$Zn + 1/2O_2 = ZnO$	−24,24	−24,02

* $T = 265{,}9$ K ;
** $T = 285$ K.

limiter la véracité des résultats du calcul de l'équilibre. Les erreurs dans la définition de ces effets thermiques influent bien plus considérablement sur les résultats du calcul que l'inexactitude du calcul de l'entropie. Même une erreur de ± 3 u.e. entraîne une erreur inférieure à ± 900 cal dans la valeur de ΔG°_{298}, ce qui le plus souvent est inférieur à l'erreur possible dans ΔH°. La validité de la troisième loi fut longtemps mise en doute, car une grande partie de l'erreur dans la constante d'équilibre doit être imputée à ΔH°.

Il est à souligner que pour le calcul de l'équilibre c'est l'erreur absolue et non sa valeur relative qui est importante dans la détermination de l'entropie.

Exemple 22. A l'aide des données fournies par la figure 163 pour la réaction

$$C_2H_4 + H_2O\,(g) = C_2H_5OH\,(g)$$

les *Tableaux 1*, *9*, *10* et *19* et l'*Appendice 9* calculer l'entropie standard de l'éthène.

Solution. Pour le processus examiné conformément à la figure 165

$$\lg K_P \approx 2280/T - 6{,}45 \quad \text{et} \quad \lg (K_P)_{298} = 1{,}20$$

d'où

$$\Delta G^\circ_{298} = -4{,}576 \cdot 298{,}2 \cdot 1{,}20 = -1637$$

Pour la réaction permettant d'obtenir de l'éthanol liquide à partir de l'éthène conformément aux données du *Tableau 1* (page 50)

$$\Delta H_{298} = -66\,190 - [12\,540 + (-57\,796)] = -20\,934$$

La chaleur de vaporisation de l'éthanol à $t = 25$ conformément à l'équation (VII.34) et aux données de l'*Appendice 9*, et des *Tableaux 9* (page 230) et *10* (page 231) est approximativement égale à $1{,}13 \cdot 8970 = 10\,136$. Par conséquent, pour la synthèse de l'éthanol gazeux $\Delta H^\circ_{298} = -10\,798$. D'après l'équation (XIII.67)

$$\Delta S^\circ_{298} = \frac{-10\,798 - (-1637)}{298{,}2} = -30{,}72$$

et d'après le *Tableau 19* (page 474)

$$(S^\circ_{C_2H_4})_{298} = 67{,}5 - 45{,}106 - (-30{,}72) = 53{,}11.$$

La coïncidence de la valeur calculée avec la valeur tabulée est bonne, bien que l'erreur probable de ΔG°_{298} puisse atteindre 10 à 30 %.

Exemple 23. Démontrer que ΔS° peut être déterminé à partir des valeurs de K et de la relation $K = \varphi(T)$.

Solution. Conformément à l'équation $(\partial \Delta G/\partial T)_P = -\Delta S$, écrite pour les conditions standards, et à l'équation (XIII.8) on aura

$$\Delta S^\circ = R\,(T\, d \ln K/dT + \ln K)$$

ou pour un intervalle de température relativement étroit

$$\Delta \overline{S}^\circ_T \approx 4{,}576 \left(T_{\text{moy}} \frac{\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1}}{T_2 - T_1} + \frac{\lg K_{T_2} + \lg K_{T_1}}{2} \right)$$

3. Méthodes approchées de calcul de l'équilibre d'après les données standards

Comme

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P\, dT \quad \text{et} \quad \Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T}\, dT$$

on aura conformément à l'équation (V.22)

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T}\, dT + \int_{298}^{T} \Delta C_P\, dT =$$

$$= \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - T \int_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298}^{T} \Delta C_P\, dT \qquad \text{(XIII.73)}$$

On considérera conventionnellement que $\Delta C_P = \text{const} = a$, alors (XIII.73) prendra la forme:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - aTM_0 \qquad \text{(XIII.74)}$$

où

$$M_0 = \ln\frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$$

(les valeurs de M_0 sont données dans le *Tableau 24*, page 497).

Si la variation de C_P en fonction de T est connue pour tous les réactifs dans un large intervalle de température, le calcul d'après (XIII.73) se fait sans difficulté, car les valeurs de ΔS°_{298} et ΔH°_{298} peuvent être évaluées à l'aide des tableaux correspondants. Toutefois cette méthode de calcul ne convient pas pour les réactions se produisant entre les corps peu étudiés ou totalement inconnus, ou bien pour des réactions se déroulant entre des corps bien connus mais à de très hautes températures. Dans ces cas on peut recommander les méthodes de calcul approchées suivantes.

Première approximation

Soit $a = \Delta C_P = 0$, alors (XIII.74) se transforme en équation

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} \qquad \text{(XIII.75)}$$

c'est pourquoi

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4,576T} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4,576} \qquad \text{(XIII.76)}$$

Cette dernière équation est identique à (XIII.11) à condition que $\Delta S^\circ_{298} = 4,576B$ et à (XIII.40) à condition que $\Delta n = 0$ et $\Delta S^\circ_{298} = -4,576\Delta i$.

La première approximation donne des résultats satisfaisants pour un grand nombre de réactions importantes d'un point de vue pratique (en tout cas, pour la plupart des réactions jusqu'à 500 à 600 K) et peut être mise en jeu pour le calcul des constantes d'équilibre des réactions en cas d'absence de données expérimentales exactes *. Cette méthode a l'avantage que les valeurs de ΔH°_{298} et S°_{298} sont accessibles.

---

* Pour les réactions à l'état gazeux ΔC_P est généralement minime. En outre, une compensation mutuelle dans les variations de ΔH°_{298} et ΔS°_{298} avec T se fait sentir, car

$$(\partial\Delta H/\partial T)_P = \Delta C_P \text{ et } (\partial\Delta S/\partial T)_P = \Delta C_P/T$$

Deuxième approximation

Tenons compte de la variation de ΔH° et de ΔS° avec la température, supposant que $a = (\Delta C_P)_{298} = \text{const}$. Alors (XIII.74) prendra la forme:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - (\Delta C_P)_{298}\, TM_0 \qquad \text{(XIII.77)}$$

c'est pourquoi

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4{,}576T} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4{,}576} + \frac{(\Delta C_P)_{298}}{4{,}576} M_0 \qquad \text{(XIII.78)}$$

Quand ΔC_P varie considérablement avec la température, la deuxième approximation peut aboutir à des résultats moins bons que la première. Dans ce cas, on recommande de mettre en jeu les valeurs moyennes des capacités calorifiques (entre 298,2 et T K).

Le passage de la première approximation à la deuxième a seulement un sens quand la grandeur $(\Delta C_P)_{298} TM_0$ est, pour la réaction considérée, supérieure aux erreurs dans ΔH°_{298} et $T\Delta S^\circ_{298}$. Plus ces erreurs sont importantes, plus les valeurs de $(\Delta C_P)_{298}$ devront être grandes. Ainsi donc, si $T \leqslant 1000$ et si les inexactitudes de ΔH°_{298} et ΔS°_{298} ne dépassent pas respectivement ± 10 et $\pm 0{,}05$ cal/mole, il faudra toujours avoir recours à la deuxième supposition, et si cela est possible, à l'équation qui est encore plus exacte (voir ci-dessous) ; si les erreurs mentionnées sont égales à ± 1000 et ± 5 cal/mole, il faudra faire appel à la deuxième supposition seulement à condition que $(\Delta C_P)_{298} > 10$.

Puisque $\Delta S > \Delta C_P$, l'énergie de Gibbs de la réaction dépend beaucoup plus de la température que son effet thermique.

On peut juger des coefficients de température des grandeurs ΔG° et ΔH° d'après les résultats du calcul pour quelques réactions présentés ci-dessous:

	$\dfrac{\Delta H^\circ_{1500} - \Delta H^\circ_{300}}{1200}$	$\dfrac{\Delta G^\circ_{1500} - \Delta G^\circ_{300}}{1200}$
$C + CO_2 = 2CO$	1,47	42,2
$C + H_2O\,(g) = CO + H_2$	1,04	34,1
$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$	0,52	20,9
$CO + H_2O\,(g) = CO_2 + H_2$	2,20	8,25
$CH_4 + {}^1/_2O_2 = CO + 2H_2$	2,53	46,2
$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	2,01	67,1
$CH_4 + H_2O\,(g) = CO + 3H_2$	4,21	59,1
$CH_4 + 2H_2O\,(g) = CO_2 + 4H_2$	6,42	50,9

Si les capacités calorifiques moyennes sont connues dans l'intervalle $T_1 - T$, on pourra utiliser pour le calcul l'équation approchée

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_1} - \Delta S^\circ_{T_1} + \Delta \bar{C}_P\,[(T - T_1) - T \ln (T/T_1)]$$

Toutefois pour les réactions qui ont lieu dans les solutions, même dans un intervalle de température étroit (50 à 100°), elle peut aboutir à des résultats erronés.

Troisième approximation

On suppose que $a = \Delta C_P = \varphi(T)$. Tout l'intervalle de température où l'on calcule l'équilibre est divisé en secteurs, pour chacun desquels on choisit une valeur (constante) de a. Ainsi, d'après Ulich on peut choisir des secteurs proportionnels à lg T, par exemple 300 à 600, 600 à 1 200, 1 200 à 2 400 K, et déterminer les valeurs moyennes

$$\left.\begin{aligned}(\Delta\overline{C}_P)_{300\text{ à }600} &= {}^1/_2\,[(\Delta C_P)_{300} + (\Delta C_P)_{600}]\\ (\Delta\overline{C}_P)_{600\text{ à }1200} &= {}^1/_2\,[(\Delta C_P)_{600} + (\Delta C_P)_{1200}]\\ (\Delta\overline{C}_P)_{1200\text{ à }2400} &= {}^1/_2\,[(\Delta C_P)_{1200} + (\Delta C_P)_{2400}]\end{aligned}\right\} \quad \text{(XIII.79)}$$

Ensuite, on introduit la médiation secondaire $(\Delta\overline{\overline{C}}_P)$. Les résultats sont les plus précis si l'on admet que pour

$$\left.\begin{aligned}
&1)\ T = 300 \text{ à } 450, && a_1 = (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_1 = (\Delta C_P)_{300}\\
&2)\ T = 450 \text{ à } 550, && a_2 = (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_2 = {}^1/_2\,[(\Delta\overline{\overline{C}}_P)_1 + (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_3]\\
&3)\ T = 550 \text{ à } 1100, && a_3 = (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_3 = (\Delta\overline{C}_P)_{300\text{ à }600}\\
&4)\ T = 1100 \text{ à } 1500, && a_4 = (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_4 = {}^1/_2\,[(\Delta\overline{\overline{C}}_P)_3 + (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_5]\\
&5)\ T = 1500 \text{ à } 2600, && a_5 = (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_5 =\\
& && = {}^1/_2\,[(\Delta\overline{\overline{C}}_P)_{300\text{ à }600} + (\Delta\overline{C}_P)_{600\text{ à }1200}]\\
&6)\ T = 2600 \text{ à } 3400, && a_6 = (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_6 = {}^1/_2\,[(\Delta\overline{\overline{C}}_P)_5 + (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_7]\\
&7)\ T > 3400 && a_7 = (\Delta\overline{\overline{C}}_P)_7 =\\
& && = \frac{1}{2}\,[(\Delta\overline{C}_P)_{300\text{ à }600} + (\Delta\overline{C}_P)_{600\text{ à }1200} + (\Delta\overline{C}_P)_{1200\text{ à }2400}]
\end{aligned}\right\} \quad \text{(XIII.80)}$$

Contrairement au calcul de l'équilibre à l'aide des séries de puissances pour $\Delta C_P = \varphi(T)$ (voir ci-dessous), la méthode envisagée offre toujours la possibilité de modifier et de simplifier les calculs (selon le degré de précision désiré); pourtant, dans la plupart des cas il n'est pas rationnel de mettre en jeu la deuxième approximation et, à plus forte raison, la troisième approximation étant donné la précision habituelle des valeurs de ΔH et ΔS.

Méthode de Temkine-Schwartsman

Dans les cas où un calcul exact est nécessaire, il vaut mieux utiliser, au lieu du procédé compliqué de recherche des valeurs moyennes de a pour chaque intervalle de température (troisième approximation), la méthode proposée par M. Temkine et L. Schwartsman (1948). Ecrivons (XIII.73) sous la forme:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - \\ - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c') \qquad \text{(XIII.81)}$$

Dans cette équation la valeur de M_0 coïncide avec M_0 dans (XIII.74) et les fonctions de la température M_1, M_2 et M_{-2} sont exprimées par l'équation

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298{,}2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298{,}2^n}{n} \qquad \text{(XIII.82)}$$

La commodité de la mise en jeu de (XIII.81) réside en ce qu'il est possible de calculer d'avance les valeurs de M_0, M_1, M_2 et M_{-2} pour différentes températures (*Tableau 24*). Notons que cette équation permet non seulement de calculer la relation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$,

Tableau 24

Constantes des équations (XIII.74) et (XIII.81)

T	M_0^*	$M_1^{**}\cdot 10^{-3}$	$M_2^{***}\cdot 10^{-6}$	$M_{-2}^{****}\cdot 10^5$	T	M_0^*	$M_1^{**}\cdot 10^{-3}$	$M_2^{***}\cdot 10^{-6}$	$M_{-2}^{****}\cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

* $(M_0)_{T \leqslant 1600} \approx 0{,}0007T - 0{,}20$.
** $M_1 = (T - 298{,}2)^2/2T$.
*** $M_2 = T^2/6 + 298{,}2^3/3T - 298{,}2^2/2 = T^2/6 + 8\,835\,400/T - 44\,450$.
**** $M_{-2} = (T - 298{,}2)^2/2\cdot 298{,}2^2\cdot T^2 = (T - 298{,}2)^2/177\,800\,T^2$.

mais aussi de déterminer ΔH°_{298} et ΔS°_{298} en disposant d'un certain nombre de valeurs de ΔG° (ou K_a) à différentes températures; pour ceci, il convient de construire un diagramme en portant sur l'axe des abscisses $1/T$ et sur l'axe des ordonnées $(\Delta G^\circ/T) + M_0\Delta a + + \ldots$ Alors, conformément à (XIII.81) la pente de la droite définira ΔH°_{298}, tandis que le segment découpé sur l'axe des ordonnées définira la valeur de ΔS°_{298}. Ainsi donc, si le problème de la recherche des valeurs de ΔH°_{298} et ΔG°_{298} a été posé, il faut considérer que le moyen le plus rationnel n'est pas celui de définition simultanée de ΔH°_0 et I, qui a été examiné auparavant (voir page 436), mais celui qui vient d'être considéré.

Lorsque $a = \Delta C_P = 0$, l'équation (XIII.81) coïncide avec (XIII.75) et lorsque $a = \Delta C_P = \Delta a$, avec (XIII.77).

Exemple 24. En mettant en jeu la méthode approchée de calcul de l'équilibre, calculer ΔG° à $T = 700$, 1100 et 1500 pour la réaction $CH_4 + H_2O\,(g) = CO + + 3H_2$ et confronter les résultats du calcul avec les valeurs exactes et avec les données obtenues pour la solution de l'exemple 7, page 438.

Solution. Dans le *Tableau 1* (page 50), pour la réaction considérée $\Delta H^\circ_{298} = = 49\,260$; dans l'*Appendice 1* $\Delta S^\circ_{298} = 51{,}16$. Alors d'après (XIII.75) (première approximation) $\Delta G^\circ = 49\,260 - 51{,}16T$.

Deuxième approximation: $(\Delta C_P)_{298} \approx 11{,}10$ (voir l'exemple 7) et conformément à (XIII.74) $\Delta G^\circ = 49\,260 - 51{,}16T - 11{,}10T\,M_0$.

Troisième approximation: conformément à l'équation $\Delta C_P = \varphi\,(T)$ (exemple 7) $(\Delta C_P)_{300} = 11{,}225$; $(\Delta C_P)_{600} = 7{,}031$ et $(\Delta C_P)_{1200} = 0{,}892$.

En se servant des valeurs trouvées de $(\Delta C_P)_T$, on calcule d'après (XIII.79) les valeurs moyennes de $\Delta \overline{C}_P$: $(\Delta \overline{C}_P)_{300\text{ à }600} = 9{,}128$ et $(\Delta \overline{C}_P)_{600\text{ à }1200} = 3{,}962$. Ensuite d'après (XIII.80) on calcule successivement $a_1 = (\Delta \overline{\overline{C}}_P)_1 = 11{,}225$, $a_3 = (\Delta \overline{\overline{C}}_P)_3 = 9{,}128$; $a_2 = (\Delta \overline{\overline{C}}_P)_2 = 10{,}176$; $a_5 = (\Delta \overline{\overline{C}}_P)_5 = = 6{,}545$ et $a_4 = (\Delta \overline{\overline{C}}_P)_4 = 7{,}837$.

En portant dans (XIII.74) les valeurs a_i, on calcule $\Delta G^\circ = \varphi\,(T)$. Pour élever la précision des résultats, on prend pour les grandeurs ΔG°_{1100} et ΔG°_{1500} la moyenne des valeurs calculées respectivement en a_3 et a_4, a_4 et a_5.

Pour le processus considéré l'équation (XIII.81) prendra la forme:

$$\Delta G^\circ_T = 49\,260 - 51{,}16T - T\,(16{,}249M_0 - 17{,}930\cdot10^{-3}M_1 + 4{,}276\cdot10^{-6}M_2)$$

Les valeurs de M_0, M_1 et M_2 sont empruntées au *Tableau 24*. Les résultats des calculs sont présentés ci-dessous:

T	700	1100	1500
ΔG°			
Ière approximation	13 448	−7 016	−27 480
IIe approximation	11 253	−14 134	−41 187
IIIe approximation	11 683	−12 396	−36 226
Méthode de Temkine et Schwartsman	11 575	−12 333	−36 531
Calcul précis	11 437	−12 563	−36 869

Certaines régularités

Ce sont les corps gazeux qui ont la plus grande entropie; c'est pourquoi ΔS dans la réaction chimique (en particulier ΔS°_{298} et ΔS°_T) est défini avant tout par la variation de volume ΔV dans le processus; il sera d'autant plus grand que le saut de variation Δn^g du nombre de moles des réactifs gazeux sera plus important. En qualité de grandeur caractérisant la particularité du processus, on choisira l'effet thermique qui est le paramètre le plus accessible. Posons en première approximation que la relation $\Delta S = \varphi(\Delta n^g, \Delta H)$ a la forme:

$$\Delta S \approx a\Delta n^g + b\Delta H + c \qquad \text{(XIII.83)}$$

où a, b et c sont des constantes. Dans cette relation $c \neq 0$, car pour $\Delta n^g = 0$ et $\Delta H = 0$ dans le cas général $\Delta S \neq 0$.

En portant (XIII.83) dans l'équation (V.22), on aura, après la transformation, une relation approchée

$$\Delta G \approx A\Delta H + B \qquad \text{(XIII.84)}$$

où ΔG et ΔH sont rapportés à 1 équivalent-gramme (Δn^g = const). Cette relation, qui est un des exemples de la deuxième méthode du calcul comparatif, est mise en jeu sous la forme de la relation approchée [B31]

$$\Delta G^\circ_{298} \approx A\Delta H^\circ_{298} + B \qquad \text{(XIII.85)}$$

pour le calcul de l'affinité chimique lorsqu'on ne dispose pas des valeurs des entropies des réactifs. L'utilisation de (XIII.85) est illustrée par la figure 179 sur l'exemple des nitrates. Dans (XIII.84) et (XIII.85) les coefficients A et B caractérisent le groupe de corps donné. Ainsi, pour le processus

$$1/m\ \mathrm{E}\,(c) + {}^1/_2\mathrm{N}_2\,(g) + {}^3/_2\mathrm{O}_2\,(g) = 1/m\ \mathrm{E(NO_3)_n}\ (c)$$

conforme à la figure 179, $A_2 = 0{,}981$; $B_2 = 21{,}42$. Avec une précision un peu moins bonne l'équation approchée $\Delta G^\circ_{298} \approx 0{,}986\Delta H^\circ_{298} - 9{,}4\Delta n^g$, où sont confrontées les caractéristiques gramme-équivalentes, peut s'appliquer à des objets quelconques.

En revenant à (XIII.83) et y négligeant le deuxième et le troisième terme du second membre, on aura

$$\Delta S \approx a\Delta n^g \qquad \text{(XIII.86)}$$

Si dans (XIII.86) on pose $a = 23$, on obtiendra la règle de N. Kobosev (1948), qui se formule comme suit: si 1 mole de corps apparaît par suite de la vaporisation du liquide, c'est-à-dire en résultat de la transformation de phase, ou par suite de l'interaction, c'est-à-dire en résultat de la transformation chimique, l'entropie variera approximativement de la même valeur. Considérant cette règle comme très

approximative, il faut encore avoir en vue que a dépend de la nature des réactifs (ainsi, pour les oxydes gazeux de l'azote $a = 32{,}5 \pm \pm 3{,}5$ u.e.) et que la constance approximative de l'entropie molaire de vaporisation ne se rapporte qu'à la grandeur $(\Delta S_{\text{vap}})_{\text{p. éb.n}}$, mais en aucun cas à $(\Delta S^{\circ}_{\text{vap}})_{298}$, et encore moins à $(\Delta S_{\text{vap}})_{298}$ dans les conditions d'équilibre (voir fig. 68, page 233).

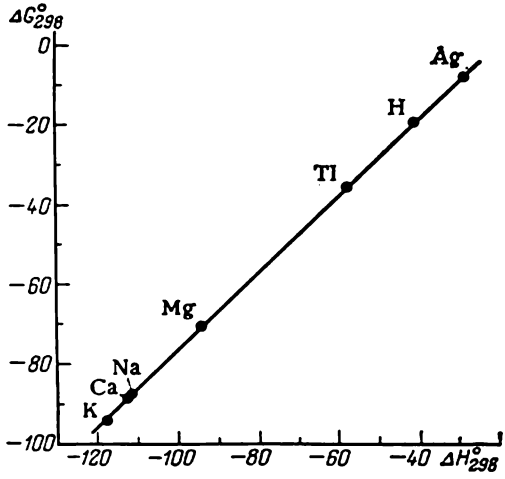


Fig. 179. Interdépendance entre ΔH°_{298} et ΔG°_{298} (en kcal/éq-g) de formation des nitrates.

Certes, tout ce qui vient d'être dit ne concerne pas les processus où $\Delta S \neq 0$, bien que $\Delta V \approx 0$, par exemple les réactions d'isomérisation (voir page 479).

Pour les calculs approchés, on pourra mettre en jeu, pareillement à (XIII.84), les relations de la forme :

$$\Delta X_{\text{II}} \approx A\Delta X_{\text{I}} + B \qquad \text{(XIII.87)}$$

$$\Delta X'' \approx A\Delta X' + B \qquad \text{(XIII.88)}$$

et

$$\Delta X_{\text{N}} \approx A\Delta X_{\text{M}} + B \qquad \text{(XIII.89)}$$

où $X = S$ ou G et que l'on pourra considérer comme une expansion des dépendances de la forme (XIII.65), (XIII.66) et (XIII.67) du corps au processus.

A l'exemple de la dépendance (XIII.87) correspond la figure 180, à l'exemple de (XIII.89), la figure 181 (ligne I). Le dégagement de corps semblables augmente la précision des résultats ; sur l'exemple de la relation (XIII.87), ceci est illustré par le diagramme présenté dans le coin inférieur de droite de la figure 180.

La validité de (XIII.87) et (XIII.89) est évidente pour les propriétés additives (par exemple, pour le cas des homologues supérieurs) : sur les droites correspondantes les points pour la série successive des corps (ou des réactions) seront équidistants.

La figure 182 témoigne directement de la ressemblance diagonale du lithium et du magnésium : tous les points correspondant aux

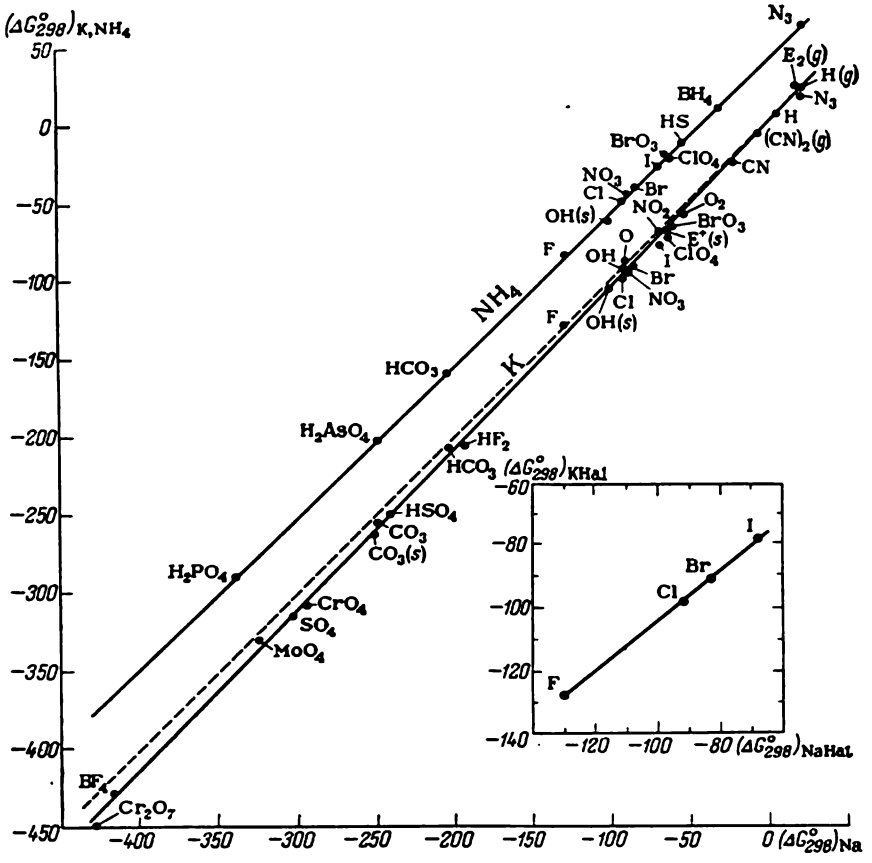


Fig. 180. Interdépendance entre ΔG°_{298} de formation des différents composés de sodium (I), de potassium et d'ammonium (II).

différents corps contenant du lithium et du magnésium tendent vers la bissectrice de l'angle entre les axes de coordonnées, à laquelle correspond l'égalité

$$(\Delta G^\circ_{298})_{Li} \approx 0{,}5\,(\Delta G^\circ_{298})_{Mg}$$

c'est-à-dire vers l'affinité chimique identique (en kcal/éq.-g). Un déplacement insignifiant de la plupart des points vers la droite en bas correspond aux principales propriétés des composés de magnésium, qui sont exprimées d'une manière bien plus évidente en comparaison des composés de lithium.

Dans le cas de processus très apparentés (par exemple, réactions semblables des analogues isostructuraux supérieurs), dans la rela-

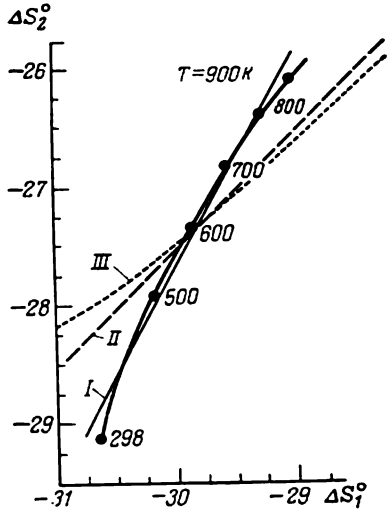


Fig. 181. Interdépendance entre ΔS° dans les réactions $MgO + 2HF = MgF_2 + H_2O$ (g) (*i*) et $MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$ (g) (*2*): *I* — d'après l'équation (XIII.89); *II* — d'après l'équation (XIII.89) avec $A = 1$ ($B = 2,5$); *III* — d'après l'équation (XIII.89) avec $B = 0$ ($A = 0,917$).

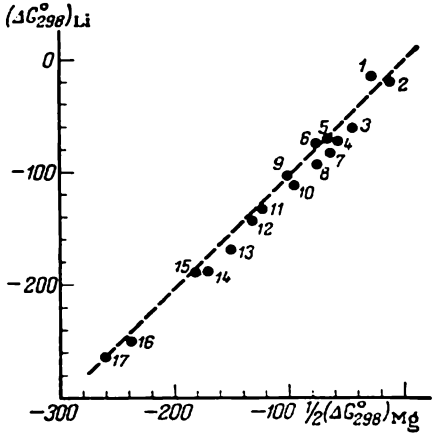


Fig. 182. Interdépendance entre ΔG°_{298} (en kcal/éq-g) de formation des composés de magnésium et de lithium:

1 — Mg_3N_2 (c) et Li_3N (c); *2* — MgH_2 (c) et LiH (c); *3* — MgI_2 (c) et LiI (c); *4* — Mg^{2+} (s) et Li^+ (s); *5* — MgO_2 (c) et Li_2O_2 (c); *6* — MgO (c) et Li_2O (c); *7* — $MgBr_2$ (c) et LiBr (c); *8* — $MgCl_2$ (c) et LiCl (c); *9* — $Mg(OH)_2$ (c) et LiOH (c); *10* — $Mg(NO_3)_2$ (c) et $LiNO_3$ (c); *11* — $MgCO_3$ (c) et Li_2CO_3 (c); *12* — MgF_2 (c) et LiF (c); *13* — $MgSO_4$ (c) et Li_2SO_4 (c); *14* — $MgSiO_3$ (c) et Li_2SiO_3 (c); *15* — $MgTiO_3$ (c) et Li_2TiO_3 (c); *16* — Mg_2SiO_4 (c) et Li_4SiO_4 (c); *17* — $MgAl_2O_4$ (c) et $LiAlO_2$ (c).

tion (XIII.87) $A \approx 1$ et $B \approx 0$, c'est-à-dire $\Delta X_{II} \approx \Delta X_I$. [Il en est de même en ce qui concerne (XIII.89)]. En particulier, la constance de ΔS° dans les réactions d'un même type peut être illustrée par l'exemple des réactions

$$MeSO_4 = MeO + SO_2 + {}^1/_2O_2 \text{ et } MeCO_3 = MeO + CO_2$$

Après avoir posé pour la première d'entre elles $\Delta S^\circ_{298} = 68,5$, on trouvera que pour neuf sulfures cette grandeur varie dans les limites de ± 3 u.e. Pour la deuxième réaction, la valeur moyenne de

ΔS°_{298} étant égale à 12,3, on aura un écart (pour 12 réactions étudiées) inférieur à $\pm$ 1 u. e.

Pour le groupe considéré des composés, on peut également se servir des grandeurs ΔS°_a, sans introduire les corrections pour les différents sous-groupes dans les limites du groupe. Ceci permet d'élargir considérablement la sphère des réactions calculées. Ainsi, au lieu de se servir des valeurs moyennes de ΔS°_a séparément pour MeF, MeCl, MeBr et MeI, on peut prendre une seule valeur moyenne de ΔS°_a pour tous les halogénures MeX. En effet, en prenant pour 38 composés du type MeX $\Delta S^\circ_a = -58{,}37$ et en calculant d'après l'équation (XIII.62) les valeurs de ΔS°, on s'apercevra que la divergence entre les variations calculées et expérimentales de l'énergie de Gibbs constitue en moyenne moins de 0,6 kcal pour 17 corps, pour lesquels les valeurs de ΔH°_{298} et ΔG°_{298} sont connues.

Avec une telle coïncidence, on peut prédire les valeurs de ΔG°_{298} qui font défaut et corriger les valeurs inexactes de ΔH°_{298}, car pour toute réaction de ce type $298{,}2 \cdot \Delta S^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{298} \approx$ const. L'invariabilité de ΔS°_{298} pour le groupe donné de composés correspond à la règle d'additivité des entropies de Kapoustinski et Yatsimirski.

Tout ce qui vient d'être dit est valable non seulement à une température standard, mais aussi à des températures quelconques. Il découle de la constance de ΔS° pour toutes les réactions d'un même type que $\partial \Delta G^\circ / \partial T$ sont aussi égales pour ces réactions. Ceci signifie, à son tour, l'égalité des coefficients aux mêmes puissances pour les réactions d'un même type, c'est-à-dire Δa, Δb, etc. C'est pourquoi les valeurs de ΔC_P aussi doivent être égales à une température identique et varier de la même manière avec la température. Par conséquent, à des températures quelconques

$$(\Delta G^\circ_{II} - \Delta G^\circ_{I})_{T_1} = (\Delta H^\circ_{II} - \Delta H^\circ_{I})_{T_1} =$$
$$= (\Delta G^\circ_{II} - \Delta G^\circ_{I})_{T_2} = (\Delta H^\circ_{II} - \Delta H^\circ_{I})_{T_2} = \ldots$$

où les indices I et II correspondent à deux réactions d'un même type, T_1 et T_2 sont deux températures quelconques. Connaissant la relation $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ ou $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ pour une réaction, on pourra calculer ces relations pour d'autres réactions d'un même type d'après la valeur de ΔH° et ΔG° à une certaine température.

Toutefois, si l'on pose dans les équations linéaires (XIII.84), (XIII.85), (XIII.87) à (XIII.89) $A \approx 1$ et $B \approx 0$ même pour des réactions fort semblables, ceci aboutira tout de même à une certaine perte de précision. Ceci ressort de la figure 181 : la ligne *2* correspond à la condition $A \approx 1$, c'est-à-dire à la constance de la différence $\Delta X_N - \Delta X_M$ (dans ce cas à son indépendance par rapport à la température) ; la ligne *3* correspond à la condition $B \approx 0$, c'est-à-dire à la constance de la relation $\Delta X_N / \Delta X_M$ (dans ce cas à son indépendance par rapport à la température).

CHAPITRE XIV

TRANSFORMATION D'ÉQUILIBRE

§ 1. SENS DU PROCESSUS

La possibilité de la réalisation du processus est définie par le signe de ΔG: si dans les conditions données $\Delta G < 0$, la réaction est possible, si $\Delta G > 0$, la réaction est irréalisable; pour $\Delta G = 0$ le système est en équilibre (voir chapitre V, division 1). La valeur de ΔG (pour $\Delta G < 0$) permet d'établir de combien le système étudié est éloigné de l'état d'équilibre.

Si pour $\Delta G \ll 0$ la réaction ne se produit pas, on saura qu'il faut seulement surmonter les obstacles inhibiteurs de la réaction (généralement, les basses températures) et tirer le système de l'état d'un faux équilibre. La présence d'une barrière énergétique empêchant le processus est dans certaines conditions la cause de l'inertie chimique des corps; cette inertie assure l'existence des corps dans un grand nombre de cas.

De cette manière, la réaction peut ne pas avoir lieu aussi bien à cause de la proximité de l'état d'équilibre qu'à cause de l'inhibition. Pour que l'on ait une réaction, il faut dans le premier cas modifier les conditions de son déroulement et dans le second cas sa vitesse. Par exemple, bien que pour la réaction $H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$ (l) $\Delta G_{298} < 0$ à $t = 25$, l'eau ne se forme pas. Mais il suffit d'introduire un catalyseur pour que le processus ait lieu à une plus grande vitesse et pratiquement jusqu'à la fin. Toutefois, l'action du catalyseur ne peut modifier les valeurs de ΔG, ΔG° et K_a, ces grandeurs dépendent seulement de l'état initial et de l'état final du système *. C'est pourquoi la théorie selon laquelle la vitesse de réaction représentait une mesure de l'affinité était erronée.

Si le système est freiné, la réaction peut aussi être stimulée par le chauffage, qui agit de la même manière que le graissage permettant de surmonter le frottement. Ainsi, la thermite peut exister

---

* Strictement parlant, la notion d'invariabilité de l'équilibre en présence d'un catalyseur se rapporte au catalyse hétérogène, car dans un système homogène un changement de l'activité des réactifs en présence d'autres corps est possible, surtout en présence d'un catalyseur, si sa concentration est assez grande.

aussi longtemps qu'on voudra tant que l'aluminium est protégé contre l'oxydation, toutefois un chauffage local insignifiant provoque une réaction exothermique * ($\Delta G^{\circ}_{298} = -204\,000$) se déroulant de façon énergique.

Sans la connaissance de la thermodynamique, il est impossible d'indiquer quelle part de l'effet observé dans chaque cas est due à la variation de vitesse et quelle part doit être imputée au déplacement d'équilibre.

Si en équilibre véritable il existe un lien entre la force et son action, ce lien n'existe pas en faux équilibre. C'est pourquoi un processus irréversible (par exemple, une explosion) a lieu lors d'un déplacement de l'équilibre faux, alors qu'un changement de l'équilibre véritable doit être toujours un processus réversible. (Rappelons que le principe de Le Chatelier n'est applicable qu'aux systèmes se trouvant en équilibre véritable.)

Par conséquent, l'invariabilité du système dans le temps est une condition insuffisante pour conclure que l'équilibre observé dans le système est véritable.

L'équilibre véritable, indépendamment des différentes activités (concentrations), s'obtient aussi bien lors du déroulement direct de la réaction que lors de son déroulement inverse, c'est pourquoi si l'état considéré est réalisé grâce à tel ou tel moyen d'exécution de la réaction, le système se trouve en équilibre thermodynamique véritable ** (fig. 183, *A*).

On peut également voir à la figure 183 qu'une interprétation formelle de la condition de la possibilité de réaliser le processus peut aboutir à des conclusions erronées. En effet, bien que $G_a < G_c$, le passage de l'état *c* à l'état *a* est exclu. On peut dire la même chose pour la condition d'équilibre : deux états du système quels qu'ils soient qui correspondent à une horizontale quelconque sur la figure 183 (par exemple, les points *a* et *b*) caractérisent les états de déséquilibre du système, bien que les énergies de Gibbs y soient identiques. De tels malentendus sont exclus si l'on se fonde sur les conditions $dG_{P,T} < 0$ et $dG_{P,T} = 0$, car en passant aux déplacements infiniment petits, il est impossible d'éviter le point *O*.

---

* Un corps dont la décomposition est liée à la diminution de l'énergie de Gibbs peut être instable, et si en même temps que $\Delta G \ll 0$, $\Delta H \ll 0$ et $\Delta V \gg 0$, il peut même être explosible. Dans ces cas la décomposition a lieu instantanément (pratiquement, d'une manière adiabatique), ce qui entraîne le chauffage intense et une augmentation énorme du volume des gaz qui se dégagent. Parmi ces corps on peut citer la pyroxyline, la nitroglycérine, le tétranitro-érythrol, etc. La condition $\Delta G \ll 0$ ne peut être suffisante pour indiquer que le corps considéré est explosible, car les grandeurs ΔH sont généralement si petites que la chaleur se dégageant au cours de la décomposition est insuffisante pour l'explosion.

** Il est indispensable de rappeler qu'il existe une différence entre la réversibilité chimique et la réversibilité thermodynamique. La première signifie seulement que la réaction se déroule simultanément dans les sens opposés.

Si dans ce processus ΔH et ΔS sont de signe différent, il est irréversible : si $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$, il doit évoluer dans le sens des produits de la réaction, si $\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$, dans le sens des substances de base.

Si les corps étudiés peuvent réagir dans plusieurs sens, par exemple dans deux sens, auxquels correspondent les valeurs de ΔG_1 et ΔG_2 ($\Delta G_1 < \Delta G_2$), ceci ne signifie pas encore qu'il est plus facile

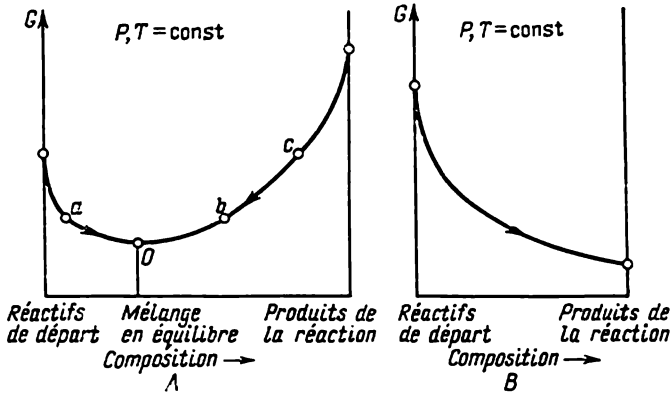


Fig. 183. Schéma de la variation d'énergie de Gibbs à mesure du déroulement du processus :
A — réversible ; *B* — irréversible.

de réaliser la première réaction que la deuxième, quelles que soient les conditions, car ΔG_1 et ΔG_2 sont des fonctions différentes de P et T. A mesure qu'augmente la différence dans les valeurs de ΔG pour les réactions éventuelles cette conclusion devient moins pertinente. En outre, pour $\Delta G < 0$, la réaction n'évolue pas toujours dans le sens donné. Il peut arriver que la transformation des substances de base en d'autres produits quelconques soit liée à une diminution encore plus grande de l'énergie de Gibbs ; autrement dit, la transformation des produits de la première réaction en produits de la seconde sera spontanée. C'est pourquoi, quand $\Delta G < 0$, le système est « protégé » uniquement contre le passage à l'état initial. Si, malgré l'augmentation de l'énergie de Gibbs, la réaction évolue, on pourra affirmer que simultanément a lieu une autre réaction quelconque ou bien encore d'autres réactions ; la décroissance de l'énergie de Gibbs dans cette réaction (ou celles-ci) surpasse son augmentation pour la réaction considérée, par suite de quoi le processus sommaire est lié à la diminution de l'énergie de Gibbs *.

* En ce qui concerne le calcul des équilibres complexes voir page 535.

Si dans les conditions données la réaction est thermodynamiquement impossible ($\Delta G > 0$), on pourra, en choisissant de manière adéquate les concentrations des réactifs, créer, sans changer P et T, d'autres conditions dans lesquelles la réaction évoluera dans le sens voulu.

Peut-on dire si la réaction donnée est réalisable d'après la valeur de ΔG° ? Cette question présente un intérêt pratique, car il est plus facile de calculer ΔG° que ΔG. Que les conditions de la réaction soient proches des conditions standards ou non, on pourra faire les observations suivantes.

1. Si à la température donnée $\Delta G^\circ \ll 0$ et si conformément à l'équation (XIII.8) la constante d'équilibre est très grande, la réaction est en principe réalisable non seulement dans les conditions standards, mais aussi dans des conditions quelconques : pour changer le signe de ΔG, il faut augmenter la valeur absolue du premier terme du deuxième membre de l'équation (XIII.5) d'une valeur pratiquement irréalisable.

Cette conclusion s'applique aussi en particulier à la réaction de formation des composés à partir des corps simples. C'est pourquoi on peut parler de sa stabilité thermodynamique ($\Delta G^\circ \ll 0$), c'est-à-dire de la possibilité de sa formation à partir des corps simples. Par exemple, on peut considérer la synthèse du saccharose à partir du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, pour laquelle $\Delta G^\circ_{298} = -369\,180$, comme étant en principe réalisable.

Autre exemple : pour la réaction

$$Zn + {}^1/_2O_2 = ZnO$$

$\Delta G^\circ_{298} = -76\,640$, c'est pourquoi le zinc est facilement oxydé même à $P_{O_2} = 0{,}00001$. L'or, par exemple, est plus stable et le magnésium moins stable que le zinc, c'est pourquoi ce dernier est déplacé des solutions de ses sels par le magnésium. En effet, pour Au_2O_3 $\Delta G^\circ_{298} = 18\,800$, et pour MgO $\Delta G^\circ_{298} = -136\,980$.

2. Si $\Delta G^\circ \gg 0$, la réaction n'aura pas lieu de manière apparente. En outre, si ΔG° est très grand, on pourra affirmer avec certitude qu'il est impossible de créer des conditions qui favorisent l'évolution de la réaction. Ainsi, pour le processus

$$N_2(g) + 2H_2O\,(l) = NH_4^+\,(s) + NO_2^-\,(s)$$

$\Delta G^\circ_{298} = 85\,546$. A cette valeur correspond une valeur de f_{N_2} si grande que le processus examiné est pratiquement irréalisable.

Si le corps considéré ne se décompose pas bien que $\Delta G^\circ_{298} \gg 0$, sa décomposition en corps simples est cinétiquement freinée. Pour le chimiste ce cas présente un intérêt particulier. Il signifie que le corps en question ne peut être obtenu directement par synthèse. En effet, C_2H_2, N_2O_3, Cl_2O_7 et beaucoup d'autres composés (en

particulier les boranes et les silanes) peuvent être obtenus uniquement de manière indirecte.

3. Si la valeur numérique de ΔG° n'est pas grande, on ne pourra pas tirer indépendamment de son signe des conclusions quelconques concernant le sens du processus. Il est seulement évident que dans certaines conditions la réaction peut être réalisée dans le sens voulu ; en d'autres termes, la possibilité de changements dans tout sens dans le système existe. Ainsi donc, si pour la synthèse de l'ammoniac $\Delta G^\circ_{673} = 5780$ (à 400 °C, on arrive déjà à réaliser le processus à l'aide du catalyseur), on pourra parler de l'instabilité thermodynamique de l'ammoniac à une pression atmosphérique et à la température donnée. Mais pour la réaction de la synthèse de l'ammoniac $\Delta V < 0$ et conformément à l'équation $(\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V$, découlant de l'équation (V.25), il faudra s'attendre en cas de pressions élevées à une diminution de ΔG (et non pas de ΔG°). En effet, la réalisation pratique de la synthèse de l'ammoniac est liée à l'utilisation des hautes pressions.

Autre exemple : le zinc et un certain nombre de métaux à $P = 1$ déplacent l'hydrogène des acides, par contre, aux pressions élevées la réaction évolue dans un sens inverse.

4. Si $\Delta G^\circ = 0$ ($K_a = 1$), les substances de base doivent subir une transformation considérable pour que s'établisse un état d'équilibre dans le système.

Pour $K_a = 1$ l'équilibre des réactions est déplacé dans le sens de leurs produits.

Les conclusions qui peuvent être tirées de l'analyse des valeurs de ΔG°_{298} coïncident avec la plus grande partie des considérations concernant ΔG°. Il convient seulement de se souvenir que la température à laquelle se produit la grande majorité des processus chimiques est de beaucoup supérieure à 25 °C. Les valeurs de ΔG°_{298} données dans les tableaux montrent l'instabilité des composés organiques, surtout des hydrocarbures. Les corps organiques sont thermodynamiquement instables non seulement par rapport aux corps simples, c'est-à-dire au carbone, à l'hydrogène, à l'oxygène, etc., mais aussi par rapport aux produits finaux de l'oxydation : CO_2, H_2O, etc.

La systématisation des valeurs de ΔG°_{298} pour les hydrocarbures a abouti à bien des conclusions importantes. Ainsi, on est arrivé à établir que par rapport aux hydrocarbures normaux, l'instabilité des isomères devient plus prononcée à mesure que la température augmente. Ceci s'explique par la diminution de l'entropie au cours des processus d'isomérisation. Par exemple, le mélange en équilibre de cinq hexanes doit contenir, à 298 K, près de 1,5 % d'hexane normal, et à 1000 K, plus de 30 %. C'est ainsi que s'explique en grande partie la prédominance des hydrocarbures normaux par rapport à leurs isomères dans l'essence naturelle et les autres produits

pétroliers (voir page 574). On peut juger de la stabilité relative d'une série d'hydrocarbures gazeux d'après les données approchées présentées à la figure 184.

De cette manière, les valeurs figurant dans les tableaux des variations standards des énergies de Gibbs peuvent servir de point

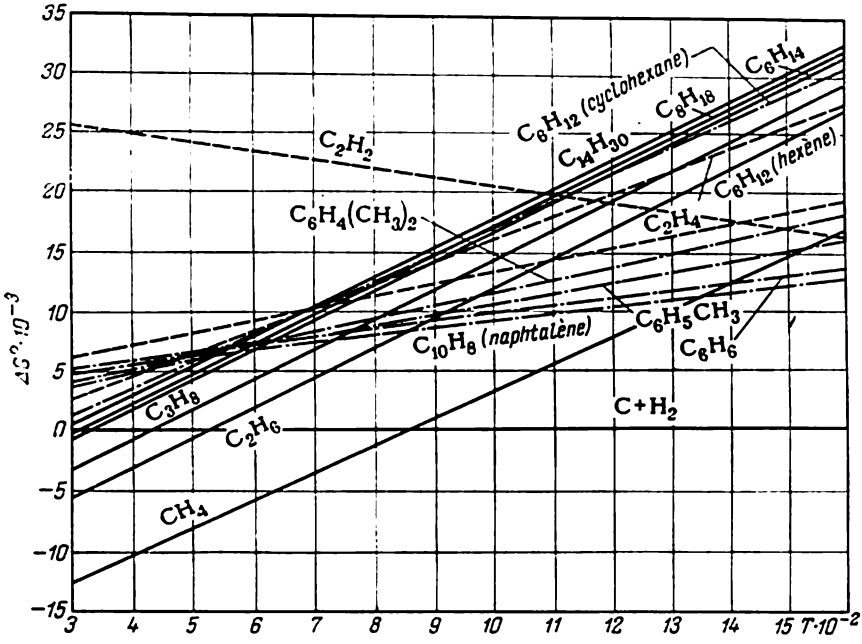


Fig. 184. Valeurs approchées de ΔG° (en cal/atome-g) de formation de certains hydrocarbures à partir des corps simples [B58].
(Voir l'exemple 3.)

de départ pour la résolution d'un grand nombre de problèmes liés aux équilibres chimiques des réactions dans les conditions réelles de leur déroulement.

Si la valeur absolue de ΔG° est très importante, même une grande erreur ne nous empêchera pas d'établir si le processus est réalisable ou non. Par contre, si ΔG° est petit, la véracité de ΔG° acquiert une grande importance pour une résolution correcte de ce problème. Toutefois, si l'on admet que toutes les valeurs de ΔG° sont connues avec la même précision, on ne pourra néanmoins tracer des limites déterminées pour la valeur de ΔG° au-delà desquelles on pourrait établir la possibilité ou l'impossibilité du processus dans les conditions données *.

* Parfois, on donne une valeur bien approximative de $\Delta G^\circ \leqslant 10\,000$ (voir par exemple [A10, B72]).

Exemple 1. A l'aide des valeurs de ΔG°_{298} (voir le *Tableau 15*), indiquer s'il est possible d'obtenir de l'aniline à partir du benzène par l'intermédiaire: 1) de la nitruration suivie d'une réduction du nitrobenzène (négliger les valeurs de ΔG°_{298} pour la condensation du benzène et pour le passage de l'acide dilué à l'acide concentré); 2) de la chloruration suivie d'une action de l'ammoniac sur le chlorobenzène; 3) de l'action directe de l'ammoniac.

Solution. 1. Le processus est lié au déroulement successif des réactions

$$C_6H_6\ (l) + HNO_3\ (s) = H_2O\ (l) + C_6H_5NO_2\ (l)$$

et

$$C_6H_5NO_2\ (l) + 3H_2 = 2H_2O\ (l) + C_6N_5NH_2\ (l)$$

Pour la première d'entre elles, conformément aux données du *Tableau 15*, $\Delta G^\circ_{298} = -24\ 803$, pour la seconde, $\Delta G^\circ_{298} = -112\ 726$.

2. Le processus est lié au déroulement successif des réactions

$$C_6H_6\ (l) + Cl_2\ (g) = HCl\ (g) + C_6H_5Cl\ (l)$$

et

$$C_6H_5Cl\ (l) + NH_3\ (g) = HCl\ (g) + C_6H_5NH_2\ (l)$$

pour lesquelles on trouve respectivement

$$\Delta G^\circ_{298} = -31\ 180 \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ_{298} = -4480$$

3. Le processus se réduit à la réaction

$$C_6H_6\ (l) + NH_3\ (g) = C_6H_5NH_2\ (l) + H_2\ (g)$$

pour laquelle $\Delta G^\circ_{298} = 9900$.

L'analyse des résultats du calcul montre que les deux premiers moyens sont liés à la décroissance d'énergie de Gibbs, même si l'on prend en considération l'erreur du calcul due aux hypothèses indiquées et à l'inexactitude éventuelle des valeurs de ΔG°_{298} pour l'aniline, le chlorobenzène et le nitrobenzène. Il est peu probable que l'utilisation très fréquente dans la pratique du fer métallique et de l'acide chlorhydrique dilué en qualité d'agent réducteur (premier moyen) puisse aussi exercer une influence considérable.

Pour le troisième processus $\Delta G^\circ_{298} > 0$, par conséquent, l'équilibre doit être déplacé du côté du benzène et de l'ammoniac.

En effet, le premier et le deuxième processus trouvent une large application dans l'industrie, tandis qu'on n'est pas arrivé à réaliser le troisième.

Exemple 2. Lors du cracking des hydrocarbures de la série du méthane, les réactions les plus importantes sont

$$C_nH_{2n+2} = C_nH_{2n} + H_2 \qquad (1)$$

et

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} = C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n} \qquad (2)$$

Pour le calcul de ΔG° de ces réactions on a proposé les équations approchées suivantes:

$$\Delta G^\circ = 33\ 400 - 500n - 27{,}9T - 1{,}0nT \qquad (a)$$

et

$$\Delta G^\circ = 18\ 700 - 500n - 26{,}9T - 1{,}0nT \qquad (b)$$

A partir de l'analyse de ces équations montrer:

1) quel est le type du cracking le plus probable;

2) la possibilité du cracking de l'hexane à 600 °C d'après (1);

3) quelles doivent être les dimensions de la molécule, pour que la décomposition d'après (1) soit à 400 °C assez importante;

4) pour laquelle de ces réactions la dimension de la molécule a une plus grande importance;

5) si la probabilité pour que l'hydrocarbure se décompose en deux parties égales varie à mesuse qu'augmente la molécule;

6) quel mécanisme de décomposition d'après l'équation (2) est le plus probable;

7) la validité de la règle suivante: lors du cracking des alcanes deux molécules inégales se forment, la plus grande ayant un caractère non saturé, et la plus petite un caractère saturé.

Solution. 1. Ce n'est pas la déshydrogénation, mais le cracking d'après l'équation (2) qui est thermodynamiquement le plus probable, car à une température égale $\Delta G_2^\circ < \Delta G_1^\circ$.

2. En portant dans l'équation (a) $n = 6$ et $T = 873{,}2$, on aura $\Delta G^\circ = 800$; par conséquent, à 600 °C le cracking de l'hexane en hexène et hydrogène devient possible.

3. En portant dans l'équation (a) $T = 673{,}2$ on obtient l'équation

$$\Delta G^\circ = 14\,620 - 1173n$$

d'où il résulte qu'à la température donnée le cracking devient possible seulement pour les hydrocarbures avec $M > M_{C_{12}H_{26}}$.

4. La grandeur de la molécule de l'hydrocarbure soumis au cracking a une plus grande importance pour le deuxième mécanisme du processus, car dans l'équation (b) les termes en n constituent quelle que soit la température une plus grande part de ΔG° que dans (a).

5. Avec l'augmentation de la longueur de la chaîne, la probabilité de la décomposition centrale de la molécule s'accroît, car avec la croissance de n diminue ΔG°, et c'est pourquoi la constante de l'équilibre correspondant s'accroît.

6. La quantité totale de variantes de la décomposition d'après (2) est égale à $(m + n - 2)$. La valeur $m + n - 1$, qui est la valeur maximale possible (car elle correspond au poids moléculaire maximal de l'alcène), correspond en même temps, comme le montre l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$, à la plus petite de toutes les valeurs possibles de ΔG°. C'est pourquoi le cracking des alcanes le plus probable aura lieu d'après le schéma

$$C_{m+n}H_{2(m+n)} = C_{m+n}H_{2(m+n-1)} + H_2$$

(de toute évidence, le produit essentiel de la décomposition des alcanes supérieurs est le méthane). Les données présentées confirment ces conclusions sur l'exemple de l'hexane:

$$C_6H_{14} = CH_4 + C_5H_{10} \quad \Delta G^\circ = 16\,200 - 31{,}9T$$
$$C_6H_{14} = C_2H_6 + C_4H_8 \quad \Delta G^\circ = 16\,700 - 30{,}9T$$
$$C_6H_{14} = C_3H_8 + C_3H_6 \quad \Delta G^\circ = 17\,200 - 29{,}9T$$
$$C_6H_{14} = C_4H_{10} + C_2H_4 \quad \Delta G^\circ = 17\,700 - 28{,}9T$$

7. La validité de la règle envisagée découle de l'examen de la solution des questions précédentes.

Exemple 3. A partir de l'analyse des données de la figure 184, répondre aux questions suivantes:

1. Quel hydrocarbure est le plus stable?

2. Comment la stabilité des hydrocarbures change-t-elle avec la variation de température?

3. Comment peut-on expliquer le fait qu'au cours de la distillation à $P = 1$ et $t < 490$ on a décelé une décomposition importante de $C_{14}H_{30}$?

4. Peut-on transformer le benzène en acétylène à $T = 1000$?

5. Dans quel sens la réaction $3C_2H_4 = C_6H_{12}$ (hexène) doit-elle avoir lieu à $T = 1000$? Trouver l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ et indiquer la température pour laquelle il est rationnel de rechercher le catalyseur de ce processus.

6. Quels sont les hydrocarbures relativement plus stables à des températures élevées: alcanes, alcènes, cyclanes ou hydrocarbures aromatiques? Examiner également l'influence de l'insaturation sur la stabilité thermodynamique des composés aliphatiques.

Solution. 1. Le plus stable est le méthane, car pour lui la ligne $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ est située à toutes les températures (excepté les températures très élevées) au-dessous des droites pour les autres hydrocarbures.

2. La stabilité de tous les hydrocarbures baisse avec la hausse de température; en plus, aucun hydrocarbure n'est thermodynamiquement stable par rapport aux corps simples à $T > 850$. A titre d'exception, on peut citer l'acétylène: bien qu'il soit instable par rapport aux corps simples (et aux températures basses par rapport aux hydrocarbures aussi), son instabilité diminue quelque peu avec l'élévation de la température.

3. Comme pour $C_{14}H_{30}$ les valeurs de ΔG° à une température quelconque sont non seulement supérieures à l'énergie de Gibbs des corps simples, mais elles dépassent ΔG° pour les alcanes les plus simples, ces hydrocarbures sont instables même aux températures ordinaires.

4. La transformation est impossible, puisque

$$\Delta G^\circ_{1000} = (3 \cdot 2 \cdot 20\,500 - 6 \cdot 10\,000) \gg 0$$

5. Etant donné que $\Delta G^\circ_{1000} = 6 \cdot 16\,200 - 3 \cdot 2 \cdot 13\,600 = 15\,600$, la réaction tend à évoluer, à la température donnée, dans le sens de la décomposition de l'hexène, et non pas de la polymérisation de l'éthène.

Composons le système d'équations $\Delta G^\circ = a + bT$ (XIII.15):

$$\Delta G^\circ_{1000} = 15\,600 = A + 1000B \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ_{500} = -9000 = A + 500B$$

d'où $A = -33\,600$ et $B = 49{,}2$. Par conséquent, l'équation cherchée a la forme $\Delta G^\circ = -33\,600 + 49{,}2T$ et ΔG° devient négative à $T \leqslant 680$, c'est-à-dire qu'il convient de choisir un catalyseur pour $T < 680$.

6. Les alcanes et les cyclanes sont plus stables aux basses températures, tandis que les composés aromatiques et les alcènes (par rapport aux premiers) le sont à de hautes températures. Par cette relation, on détermine la transformation mutuelle des composés envisagés à différentes températures.

Pour la solution du second problème, comparons les droites (voir fig. 184) pour C_2H_6, C_2H_4 et C_2H_2, bien que l'influence de la liaison double et triple pour ces corps soit bien plus importante, mais qualitativement les mêmes relations doivent aussi exister entre les homologues supérieurs. A de basses températures, c'est l'éthane qui est le plus stable, mais à $T \geqslant 1090$ il devient moins stable que l'éthène; en outre ils sont tous les deux instables par rapport aux corps simples. Jusqu'à 1420 K l'acétylène est le plus instable et c'est seulement au-dessus de cette température qu'il devient plus stable. En même temps, l'acétylène ne devient jamais réellement stable par rapport aux corps simples, car dans l'intervalle de température représenté sur la figure 184, on a pour lui $\Delta G^\circ > 0$. A la température où ΔG° change de signe, la valeur de ΔG° peut être calculée par extrapolation. Toutefois, avant que ΔG° ne devienne négatif (la température est alors de $\approx$4000 °C), l'hydrogène se dissocie presque totalement en atomes.

§ 2. CALCUL DE LA TRANSFORMATION D'ÉQUILIBRE

Soit la réaction

$$b\mathrm{B}\,(g) + c\mathrm{C}\,(g) + d\mathrm{D}\,(l) + \ldots = r\mathrm{R}\,(g) + s\mathrm{S}\,(g) + t\mathrm{T}\,(c) + \ldots$$

Alors, conformément à (XIII.6), la constante d'équilibre sera égale à

$$K_a = \frac{a_T^t f_R^r f_S^s \cdots}{a_D^d f_B^b f_C^c \cdots} \qquad \text{(XIV.1)}$$

A proprement parler, les fugacités des constituants gazeux doivent être calculées d'après l'équation (VIII.9), mais les données concernant la relation $\overline{V}_i = \varphi(P, T, N)$ sont trop peu nombreuses. Toutefois, on pourra mettre en jeu sans entraîner une grande erreur la règle de fugacité (VIII.36) qui dans la plupart des cas est valable jusqu'à des pressions relativement hautes. Calculons par la suite f_i d'après (VIII.36) ou bien conformément à (VI.34) d'après l'équation

$$f_i = P\gamma_i N_i \qquad \text{(XIV.2)}$$

c'est-à-dire que l'on considérera la phase gazeuse comme une solution idéale (voir chapitre VIII, division 4). L'équation (XIV.1) pourra donc prendre la forme suivante :

$$K_a = \frac{a_T^t \cdots}{a_D^d \cdots} \frac{N_R^r N_S^s \cdots}{N_B^b N_C^c \cdots} \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s \cdots}{\gamma_B^b \gamma_C^c \cdots} P^{(r+s+\ldots)-(b+c+\ldots)} =$$

$$= \frac{a_T^t \cdots}{a_D^d \cdots} K_N K_\gamma P^{\Delta n} =$$

$$= \frac{a_T^t \cdots}{a_D^d \cdots} K_n K_\gamma \left(\frac{P}{n_B + n_C + \ldots + n_R + n_S + \ldots + n_{g\ \text{in}}}\right)^{\Delta n} \qquad \text{(XIV.3)}$$

où

$$K_N = \frac{N_R^r N_S^s \cdots}{N_B^b N_C^c \cdots} \quad \text{et} \quad K_n = \frac{n_R^r n_S^s \cdots}{n_B^b n_C^c \cdots} = K_N \left(\sum n_i\right)^{\Delta n} \qquad \text{(XIV.4)}$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s \cdots}{\gamma_B^b \gamma_C^c \cdots} \qquad \text{(XIV.5)}$$

$$\Delta n = (n_R + n_S + \ldots) - (n_B + n_C + \ldots)$$

$n_{g.\ \text{in}}$ est le nombre de moles du gaz inerte.

Après avoir trouvé d'une manière ou d'une autre la constante d'équilibre (voir ch. XIII), on pourra déterminer, d'après (XIV.3), la composition d'équilibre du système. Il convient d'exprimer la teneur de chaque corps en équilibre par le nombre de ses moles pris à l'origine, ainsi que par le nombre de moles des corps qui ont réagi vers le moment où s'établit l'équilibre. En introduisant ces grandeurs dans (XIV.3) et en la résolvant analytiquement ou graphiquement, on calcule la composition d'équilibre du mélange réactionnel.

1. Réactions dans la phase gazeuse

Si tous les réactifs sont gazeux, (XIV.3) sera transformée en

$$K_a = K_f = \frac{f_R^r f_S^s \cdots}{f_B^b f_C^c \cdots} = K_N K_\gamma P^{\Delta n} =$$

$$= K_n K_\gamma \left(\frac{P}{n_B + n_C + \ldots + n_R + n_S + \ldots + n_{g.\,in}} \right)^{\Delta n} \qquad \text{(XIV.6)}$$

Dans le cas général, la grandeur K_γ dépend de la température et de la pression. Ceci s'explique par la compressibilité inégale des gaz aux pressions élevées, c'est-à-dire par les différentes valeurs numériques de γ_i dans (XIV.6). Comme au cours du calcul de f_i d'après (XIV.2) on suppose que le mélange gazeux est une solution idéale, K_γ ne dépend pas de la composition. A de très grandes pressions, cette supposition peut conduire à des erreurs, surtout pour les constituants dont la concentration n'est pas grande; s'il y a des gaz polaires dans le mélange, les erreurs peuvent devenir considérables.

Haute pression

Pour déterminer γ_i, on met généralement en jeu le diagramme $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ (voir fig. 40, p. 183). Le calcul de l'équilibre à l'aide

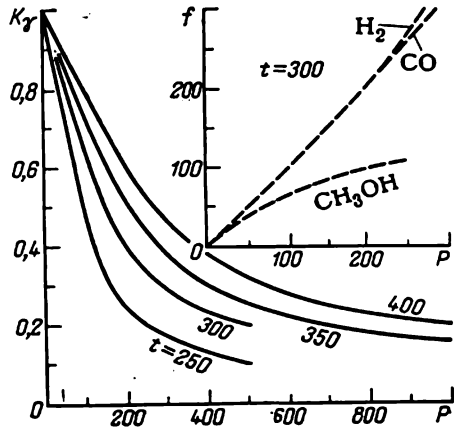


Fig. 185. Variation de K_γ pour la réaction $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (g) en fonction de la température et de la pression. (Au coin supérieur de droite on montre la variation de f_{H_2}, f_{CO}, f_{CH_3OH} en fonction de P.)

de ce diagramme est particulièrement important en chimie organique où les données $P - V - T - N$ sont peu nombreuses. Ensuite, calculer K_γ d'après (XIV.5). Si l'équilibre est calculé dans un large intervalle de P et T, il est indiqué de construire un diagramme qui donne pour l'équilibre considéré les valeurs de $K_\gamma = \varphi(P, t)$. Un tel diagramme est représenté sur la figure 185 où

figurent également les fugacités des constituants du mélange (le caractère de variation de f_i avec P montre que dans cet exemple K_γ diminue avec P).

Dans certains cas, K_γ peut différer de l'unité même à quelques atmosphères et, au contraire, en cas de pressions considérables la constante K_γ peut s'approcher de l'unité par suite de la compensation mutuelle des valeurs γ_i. La réaction $C_2H_4 + H_2O$ (g) = = C_2H_5OH (g) peut servir d'exemple au deuxième cas.

Exemple 4. Calculer le rendement du méthanol à $t = 250$ et $P = 100$ d'après la réaction

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \text{ (g)}$$

si le mélange de départ se compose de 1 mole de CO et de 2 moles de H_2. Considérer que pour ce processus

$$\Delta G^\circ = -17\,560 + 41{,}17T \lg T - 13{,}4 \cdot 10^{-3} T_2 - 59{,}24T$$

Solution. A partir de l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$, on trouve $\Delta G^\circ_{523,2} = 6345$ et d'après l'équation (XIII.8) $\lg (K_a)_{523,2} = -2{,}6508$ et $(K_a)_{523,2} = 2{,}235 \cdot 10^{-3}$. [Les essais réalisés à de basses pressions ont permis de trouver que $(K_P)_{523,2} = = 2{,}32 \cdot 10^{-3}$.]

Pour le calcul du rendement, on mettra en jeu le schéma qui suit:

Réaction	$CO + 2H_2 = CH_3OH$		
Nombre de moles:			
dans le mélange de base	1	2	0
dans le mélange en équilibre	$(1-x)$	$(2-2x)$	x
total		$(3-2x)$	

Conformément à (XIV.6)

$$K_a = K_f = \frac{f_{CH_3OH}}{f_{CO} f^2_{H_2}} = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CO} n^2_{H_2}} K_\gamma \left(\frac{P}{n_{CO} + n_{H_2} + n_{CH_3OH}} \right)^{1-3}$$

où

$$K_\gamma = \gamma_{CH_3OH} / \gamma_{CO} \gamma^2_{H_2}$$

D'après la figure 185 on trouve que $K_\gamma = 0{,}44$. Par conséquent

$$2{,}235 \cdot 10^{-3} = \frac{x}{(1-x)(2-2x)^2} \cdot 0{,}44 \left(\frac{100}{3-2x} \right)^{-2} \quad \text{ou} \quad \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} = 50{,}8$$

d'où on obtient par sélection $x \approx 0{,}8$, ce qui correspond au rendement du méthanol, égal à $0{,}8 \cdot 100 : (3 - 2 \cdot 0{,}8) = 57$ %.

L'incertitude des valeurs de K_γ ne peut pas entraîner d'erreurs importantes dans ce cas: même si l'on adopte $K_\gamma = 0{,}5$, le résultat changera approximativement de 1 %.

Pression basse

A des pressions basses et pratiquement à une température quelconque K_γ diffère peu de l'unité, car les coefficients d'activité sont pratiquement égaux à l'unité. C'est pourquoi (XIV.6) prend la forme

$$K_a = K_f = K_P = \frac{P_R^r P_S^s \cdots}{P_B^b P_C^c \cdots} = K_N P^{\Delta n} =$$

$$= K_n \left(\frac{P}{n_B + n_C + \ldots + n_R + n_S + \ldots + n_{g.in}} \right)^{\Delta n} \qquad \text{(XIV.7)}$$

Exemple 5. La constante d'équilibre de la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 est égale à $T = 650$ et $P = 1$ à 629. Trouver la composition du mélange en équilibre, si le mélange réactionnel est constitué par 7 % de SO_2, 11 % de O_2 et 82 % de N_2.

Solution.

Réaction	SO_2	$+ {}^1/_2\, O_2$	$= SO_3$
Nombre de moles			
dans le mélange de base	0,07	0,11	0 (0,82N_2)
dans le mélange en équilibre	0,07—x	0,11—0,5x	x (0,82N_2)
total		1—0,5x	

Conformément à (XIV.7)

$$K_P = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} n_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{n_{SO_2} + n_{O_2} + n_{SO_3} + n_{N_2}} \right)^{1-1,5}$$

ou

$$629 = \frac{x}{(0,07 - x)\,(0,11 - 0,5x)^{1/2}} \left(\frac{1}{1 - 0,5x} \right)^{-0,5} = \frac{x\sqrt{1 - 0,5x}}{(0,07 - x)\sqrt{0,11 - 0,5}}$$

d'où par sélection on trouve $x = 0,0696$, c'est-à-dire qu'il y aura dans le mélange en équilibre

$$\frac{0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 7,13\% \text{ de } SO_3$$

$$\frac{0,07 - 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 0,04\% \text{ de } SO_2, \frac{0,11 - 0.5 \cdot 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 7,71\% \text{ de } O_2$$

et 85,12% de N_2

2. Réactions dans les solutions

Etant donné que l'activité de chacun des réactifs est une fonction composée de la température et de la composition et que la liaison entre cette fonction et les paramètres indiqués n'est simple que dans le cas limite, le calcul de l'équilibre dans les solutions est très compliqué, et généralement l'on introduit une série d'hypothèses pour simplifier.

Si la solution peut être considérée comme idéale, les activités sont remplacées, conformément à l'équation $a_i = N_i$ (VIII.37), par les fractions molaires, ou plus précisément par le rapport des fractions molaires en équilibre, car en qualité d'état standard à chaque température l'on admet l'état d'un liquide pur à une pression totale de 1 atm, et pour les réactifs solides, l'état du liquide surfondu pur dans les mêmes conditions. Ce choix de l'état standard pour les constituants solides de la solution s'explique par le fait que le remplacement de l'activité du constituant de la solution par une grandeur proportionnelle à la concentration n'est, à vrai dire, valable que pour les solutions idéales, pour lesquelles l'additivité de l'enthalpie n'est observée que si les états d'agrégation des réactifs sont identiques.

Ainsi donc, pour les solutions idéales (XIV.1) prendra la forme:

$$K_a = K_N = \frac{N_R^r N_S^s \ldots}{N_B^b N_C^c \ldots} = \frac{c_R^r c_S^s \ldots}{c_B^b c_C^c \ldots} \left(\frac{V}{n_B + n_C + \ldots + n_R + n_S + \ldots}\right)^{\Delta n} =$$

$$= K_c \left(\frac{V}{\sum n_i}\right)^{\Delta n} \qquad \text{(XIV.8)}$$

De même que K_P varie aux hautes pressions avec P, K_N (K_c) variera dans des solutions réelles avec les concentrations des réactifs, c'est-à-dire que K_N et K_c ne seront plus de véritables constantes d'équilibre. Si les états standards diffèrent des états adoptés, on pourra mettre en jeu, comme auparavant, les fractions molaires, car pour les constituants de la solution idéale les proportionnalités entre a_i et N_i seront conservées quel que soit l'état standard.

Pour le calcul de l'équilibre dans les solutions réelles, il est nécessaire que les activités et les énergies de Gibbs standards soient rapportées aux états standards identiques.

Exemple 6. On donne ci-dessous les résultats de l'étude de la réaction d'estérification du pentène par l'acide trichloracétique $CCl_3COOH(l) + C_5H_{10}(l) = CCl_3COOC_5H_{11}(l)$ à $t = 100$:

Nombre de moles du pentène par mole d'acide dans le mélange de base, a	2,15	4,12	4,48	6,63	6,80
Nombre de moles de l'ester formé, x	0,762	0,814	0,820	0,838	0,839

1. Peut-on considérer le système comme une solution idéale?
2. Pourquoi le nombre de moles de l'ester qui s'est formé augmente-t-il lentement avec l'accroissement du nombre de moles du pentène?

Solution. 1. Conformément à (XIV.8)

$$K_a = K_N = \frac{N_{CCl_3COOC_5H_{11}}}{N_{CCl_3COOH} N_{C_5H_{10}}} = \frac{x \sum n_i}{(a-x)(b-x)} \qquad \text{(a)}$$

où b est la quantité initiale de CCl_3COOH.

En portant dans (a) les valeurs a, x et $b = 1$, on obtiendra la valeur moyenne pour tous les essais $K_N \approx 5{,}86$. L'indépendance pratique de la constante d'équilibre exprimée par les fractions molaires par rapport à la concentration (écart moyen de 3,7 %) nous autorise à considérer le système comme une solution idéale.

2. Dans l'équation (a) l'augmentation de a entraîne l'augmentation de $\sum n_i$ et pour cette raison x s'accroît très lentement : un accroissement plus que triple de a aboutit à une augmentation de x de 10 % en tout.

3. Réactions hétérogènes

Equilibre phase solide — gaz

Dans les cas où la phase solide est une solution, la constante d'équilibre est exprimée par les activités, et pour la solution idéale, par la concentration de ses constituants. Si par contre la phase solide représente un corps pur et si la pression dans le système est grande, l'activité est calculée à l'aide de l'équation (VI.38) ; à des pressions basses elle peut être prise égale à l'unité. Les réactifs gazeux seront, selon la pression, représentés dans la constante d'équilibre par les fugacités ou les pressions partielles. C'est pourquoi, par exemple, si la dissociation des sulfures, des oxydes, des carbonates et des cristallohydrates a lieu à une pression voisine de la pression atmosphérique, on pourra utiliser pour les calculs de la constante d'équilibre l'équation (XIV.7), c'est-à-dire

$$K_a = K_f = K_P = P^n \qquad \text{(XIV.9)}$$

où n est le nombre de moles du réactif gazeux (respectivement du soufre, de l'oxygène, du bioxyde de carbone et de la vapeur d'eau).

L'expérience montre que les phases condensées, non volatiles et insolubles, n'influent pas sur l'équilibre (si la quantité des corps réagissants solides et liquides est minime devant leur masse disponible). Alors on pourra considérer leur « masse agissante » comme invariable. A la différence du changement de masse des réactifs gazeux, le changement de masse des phases condensées dû à la dépense (ou à la formation) des corps lors de la réaction n'entraîne aucun changement de composition et, par conséquent, ne dérange pas l'équilibre.

Le fait que les réactions hétérogènes ont lieu non pas dans la phase gazeuse, comme on le supposait auparavant, mais à l'interphase ne contredit nullement ces conclusions, car la thermodynamique donne la possibilité de juger des résultats du processus indépendamment de son mécanisme.

En effectuant le calcul de l'équilibre dans un système finement dispersé, il faut tenir compte de l'énergie superficielle des réactifs et calculer la constante d'équilibre conformément à l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \sum \sigma \, dw$$

c'est-à-dire que la constante d'équilibre et, par conséquent, le rendement en substance doivent changer avec la variation de la surface des réactifs (pour plus de détails voir la page 533).

Exemple 7. Calculer $(K_a)_{773}$ pour le processus

$$Ag_2O\ (s) = 2Ag\ (s) + 1/2\ O_2\ (g)$$

si $V^c_{Ag} = 10{,}3$, $V^c_{Ag_2O} = 32{,}4$ et $(P_{O_2})_{773} = 388{,}3$.

Solution. La pression de dissociation de Ag_2O étant très grande, la fugacité de l'oxygène diffère considérablement de sa pression, tandis que les activités de l'argent et de l'oxyde d'argent diffèrent de l'unité. Le calcul se fera d'après (XIV.1), qui prendra, pour ce cas, la forme

$$K_a = a^2_{Ag} f^{1/2}_{O_2} / a_{Ag_2O}$$

A l'aide de (VI.38), on détermine $a_{Ag} = 1{,}065$ et $a_{Ag_2O} = 1{,}219$; de la figure 40 (page 183) $f_{O_2} = 446$. Par conséquent, $K_a = 19{,}6$ (alors que $K_f = \sqrt{446} = 21{,}1$ et $K_P = \sqrt{P_{O_2}} = 19{,}7$). Un bon résultat du calcul obtenu contre toute attente d'après les équations qui sont dans ce cas, strictement parlant, inapplicables, est dû à la compensation mutuelle de a_{Ag} et a_{Ag_2O}.

Exemple 8. Pour la réaction

$$C + CO_2 = 2CO$$

$$\Delta G^\circ = 40\,692 - 13{,}19T \lg T + 6{,}25 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}58 \cdot 10^{-6} T^3 - 8{,}19T$$

1) Evaluer le rendement en CO à $T = 1200$ et $P = 1$; 2) définir la possibilité du dégagement du carbone dans un générateur d'hydrogène durant la période de réduction, si $t = 600$ et $P = 1$ et si les pressions partielles de CO_2 et CO dans le gaz de base sont respectivement égales à 0,048 et 0,378 atm, et dans le gaz qui a réagi, à 0,223 et 0,198 atm.

Solution. 1. A l'aide de l'équation donnée dans l'énoncé, on calcule $\Delta G^\circ_{1200} = -9887$, c'est-à-dire conformément à (XIII.8) $(K_P)_{1200} = 63{,}1$.

Dans le cas considéré a_C, γ_{CO}, $\gamma_{CO_2} = 1$, c'est-à-dire que le calcul de l'équilibre est à effectuer d'après (XIV.7). C'est pourquoi

$$63{,}1 = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{(2x)^2}{1-x}\left(\frac{1}{1+x}\right)^{2-1} = \frac{4x^2}{1-x^2}$$

où x est le nombre de moles de CO_2 qui ont réagi vers le moment de réalisation de l'équilibre. A partir de cette équation, on évalue $x = 0{,}97$, ce qui correspond à un rendement en CO égal à $2 \cdot 0{,}97 \cdot 100 : (1 + 0{,}97) = 98{,}5$ %. Par conséquent, on devra avoir dans un mélange en équilibre à $T = 1200$ 98,5 % de CO et 1,5 % de CO_2. Les mesures effectuées par différents chercheurs donnent en moyenne 2 % de CO_2.

2. Pour le processus

$$2CO = CO_2 + C$$

conformément à (XIII.3)

$$\Delta G = RT \ln (P_{CO_2}/P^2_{CO}) - RT \ln K_P$$

où K est l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction opposée. Cette dernière est définie à l'aide de l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$; alors on obtient $\lg (K_P)_{873} = 1{,}01$. Par conséquent

pour le mélange de base

$$\Delta G_{873} = 4{,}576 \cdot 873{,}2 \left(\lg \frac{0{,}048}{0{,}378^2} - 1{,}01\right) = -6010$$

pour le gaz qui a réagi

$$\Delta G_{873} = 4{,}576 \cdot 873{,}2 \left(\lg \frac{0{,}228}{0{,}198^2} - 1{,}01\right) = -1000$$

Les résultats du calcul montrent qu'un dégagement de carbone est possible aussi bien avant qu'après la réaction.

Equilibre phase liquide — gaz

Tout ce qui a été dit dans la division précédente se rapporte à ce cas. Il faudra seulement tenir compte de la possibilité de la dissolution des gaz dans la phase liquide, ainsi que de la présence d'un équilibre de phase.

Exemple 9. Trouver la composition de la phase d'équilibre pour la réaction C_2H_4 (g) + H_2O (l) = C_2H_5OH (s) à $t = 250$ et $P = 100$. Adopter en qualité d'état standard pour C_2H_5OH son état dans la solution à $M = 1$ (dans cette solution $P_{C_2H_5OH} \approx 4$ mm Hg) et prendre la chaleur de dissolution de l'alcool dans l'eau égale à 2500 cal/mole.

Solution. Dans ce cas on aura trois équilibres: l'équilibre de phase et les équilibres chimiques dans la phase liquide et la phase de vapeur.

Supposons que le processus examiné évolue en deux stades:

$$C_2H_4\ (g) + H_2O\ (l) = C_2H_5OH\ (l) \qquad (1)$$

et

$$C_2H_5CH\ (l) = C_2H_5OH\ (s) \qquad (2)$$

et calculons ΔG°_{298} du processus en entier.

D'après les données du *Tableau 15* pour la première réaction $\Delta G^\circ_{298} = -1271$. Imaginons que la seconde réaction ait lieu de la manière suivante: l'alcool est vaporisé d'une manière isothermique à la pression d'équilibre (I), les vapeurs obtenues sont dilatées jusqu'à une pression partielle au-dessus de la solution (II), après quoi elles sont condensées dans la solution (III). ΔG° ne dépendant pas de la voie du processus,

$$\Delta G^\circ_2 = \Delta G^\circ_{I} + \Delta G^\circ_{II} + \Delta G^\circ_{III} = 0 + RT \ln (P_{C_2H_5OH}/P^\circ_{C_2H_5OH}) + 0$$

Sur la figure 55 $(P^\circ_{C_2H_5OH})_{298} = 57$ mm Hg. Par conséquent

$$(\Delta G^\circ_{II})_{298} = 4{,}576 \cdot 298{,}2 \lg (4/57) = -1570$$

d'où

$$\Delta G^\circ_{298} = -1271 + (-1570) = -2841$$

$$\lg (K_a)_{298} = -\frac{2841}{4{,}576 \cdot 298{,}2} = 2{,}082 \text{ et } (K_a)_{298} = 121$$

A l'aide des données figurant dans le *Tableau 1* (page 50)

$$(\Delta H^\circ_{I})_{298} = (-66\ 190) - [12\ 540 - (-68\ 315)] = -10\ 413$$

c'est pourquoi

$$\Delta H_{298} = (-10\ 413) + (-2500) \approx 12\ 900$$

Si l'on considère en première approximation que $\Delta H^\circ = \text{const}$, on obtient en vertu de (XIII.12)

$$\lg \frac{(K_a)_{523}}{121} = \frac{-12\,900}{4{,}576}\left(\frac{1}{298{,}2} - \frac{1}{523{,}2}\right)$$

d'où $\lg (K_a)_{523} = -1{,}984$ et $(K_a)_{523} \approx 0{,}0104$.

Pour le processus considéré

$$K_a = \frac{a_{C_2H_5OH}}{f_{C_2H_4} a_{H_2O}}$$

Comme la concentration de l'éthanol est faible, on admet $a_{C_2H_5OH} \approx m_{C_2H_5OH}$ et $a_{H_2O} \approx N_{H_2O}$ et on obtiendra alors

$$K_a \approx \frac{m_{C_2H_5OH}}{(f^\circ_{C_2H_4} N_{C_2H_4})\, N^l_{H_2O}}$$

Pour $\pi = 100 : 50{,}0 = 2{,}00$ et $\tau = 523{,}2 : 282{,}4 = 1{,}85$ on a $\gamma_{C_2H_4} = 0{,}95$ (voir fig. 40, page 183), c'est-à-dire que $f^\circ_{C_2H_4} = 95$. Par conséquent

$$0{,}0104 = N^l_{C_2H_5OH}/(95 - N^l_{H_2O})$$

L'éthylène étant peu soluble, on pourra considérer que la phase liquide est constituée par C_2H_5OH et H_2O. C'est pourquoi

$$0{,}0104 = \frac{55{,}55 N^l_{C_2H_5OH}}{95\,(1 - N^l_{C_2H_5OH})}$$

d'où $N^l_{C_2H_5OH} \approx 0{,}017$.

4. Réactions électrochimiques

La combinaison des équations (XIII.1) et (XIII.3) donne

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} \qquad \text{(XIV.10)}$$

où conformément à (XIII.6) les grandeurs

$$E^\circ = \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln K_a \quad \text{ou} \quad \Delta G^\circ = -23\,062 n E^\circ \qquad \text{(XIV.11)}$$

correspondent à la f.é.m. de la pile, quand l'activité de chacun des réactifs est égale à l'unité.

Du moment qu'un processus électrochimique, comme par exemple

$$^1/_2\text{Me} + \text{H}^+(m) = {}^1/_2\text{Me}^{2+} + {}^1/_2\text{H}_2$$

représente le résultat de deux processus d'électrode, la f.é.m. est aussi la différence des deux potentiels d'électrode égaux respecti-

vement à

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{Me^{z+}} \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^\circ - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{a_{H^+}} \qquad \text{(XIV.12)}$$

où E_1° et E_2° sont les potentiels standards des électrodes respectives.

En rapportant toutes les électrodes à l'électrode à hydrogène, dont le potentiel standard est supposé nul, on obtient les potentiels d'électrode standards ($P = 1$, $t = 25$) * (*Tableau 25*). Conformément au *Tableau 25*, chaque élément supérieur déplace de la solution aqueuse les ions de l'élément inférieur (à condition que les activités correspondantes soient égales à l'unité).

Si l'on connaît la f.é.m., il est possible de déterminer l'activité de l'électrolyte. On procède pour cela suivant le principe décrit au chapitre XII (page 403); pour obtenir une plus grande précision, on effectue l'extrapolation de la dépendance expérimentale de la f.é.m. pour la dilution infinitésimale non d'après la concentration, mais en fonction de $\sqrt{\mu}$, où μ est la force ionique de la solution (voir page 627).

Exemple 10. La f.é.m. de l'élément

$$Cd \mid CdCl_2\ (m) \parallel AgCl \mid Ag$$

a à $t = 25$ les valeurs suivantes:

m . .	$0{,}0_3126$	$0{,}0_31585$	$0{,}0_31995$	$0{,}0_35012$	$0{,}0_3631$	$0{,}0_27943$	$0{,}001$
E . . .	0,9523	0,9445	0,9365	0,9035	0,8954	0,8876	0,8801

Calculer ΔG°_{298} pour la réaction qui a lieu dans l'élément, le coefficient d'activité de $CdCl_2$ pour $m = 0{,}0_35$ et le potentiel standard de l'électrode de cadmium.

Solution. Au cours du fonctionnement de l'élément, on sera en présence de la réaction $Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$. Conformément à (XIV.10)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{Cd^{2+}} a^2_{Cl^-} a^2_{Ag}}{a_{Cd} a^2_{AgCl}}$$

ou

$$E = E^\circ - \frac{0{,}05918}{2} \lg (\gamma m)\,(2\gamma m)^2$$

Après avoir posé $\gamma = 1$ et remplacé E° par E°_{cond}, on calcule E°_{cond} et après avoir construit le diagramme dans les coordonnées $E^\circ_{cond} = \varphi(\sqrt{\mu})$ pour $\mu = 0$ ($m = 0$), on évalue $E^\circ_{cond} = E^\circ$. D'après le diagramme $E^\circ = 0{,}6215$ V, d'où conformément à (XIV.11) $\Delta G^\circ_{298} = -28\,670$. En portant dans l'expression donnant la f.é.m. de la pile les valeurs E°, $m = 0{,}0005$ et $E_{m=0{,}0005}$, on calcule $\gamma = 0{,}802$.

Le potentiel standard de l'électrode de cadmium

$$-E^\circ_{Cd} = 0{,}222 - 0{,}6215 = -0{,}3995$$

ce qui diffère de la grandeur la plus probable (voir le *Tableau 25*) de 0,003 V.

* Les énergies standards de Gibbs des ions sont calculées d'après (XIV.11 l'aide des potentiels d'électrode standards.

Exemple 11. Le potentiel standard de l'électrode Ag, Ag_2O (c) | OH^- est égal à 0,344 V. Evaluer la température à laquelle aura lieu la dissociation de Ag_2O à l'air.

Solution. Dans ce cas

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln P_{O_2}$$

Etant donné que pour l'électrode à oxygène $E^\circ = 0{,}401$ (voir *Tableau 25*), on aura

$$0{,}344 = 0{,}401 + \frac{0{,}05918}{4} \lg P_{O_2}$$

d'où $P_{O_2} = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$.

Tableau 25

Potentiels d'électrode standards de certaines piles et demi-piles

Réaction d'électrode	$-E^\circ_{298}$, V
$Li\ (c) = Li^+ + e^-$	—3,045
$K\ (c) = K^+ + e^-$	—2,925
$Ca\ (c) = Ca^{2+} + 2e^-$	—2,866
$Na\ (c) = Na^+ + e^-$	—2,714
$Na\ (Hg) + Cl^-\ (sat.NaCl) = NaCl\ (c) + e^-$	—1,838
$H_2\ (g) + 2(OH)' = 2H_2O\ (l) + 2e^-$	—0,828
$Zn\ (c) = Zn^{2+} + 2e^-$	—0,763
$Ga\ (c) = Ga^{3+} + 3e^-$	—0,53
$Fe\ (c) = Fe^{2+} + 2e^-$	—0,440
$Cd\ (c) = Cd^{2+} + 2e^-$	—0,403
$Cr^{2+} = Cr^{3+} + e^-$	—0,408
$Tl\ (c) = Tl^+ + e^-$	—0,336
$Pb\ (Hg) + 2Cl^- = PbCl_2\ (c) + 2e^-$	—0,268
$Ni\ (c) = Ni^{2+} + 2e^-$	—0,250
$Ag\ (c) + I^- = AgI\ (c) + e^-$	—0,152
$Sn\ (c) = Sn^{2+} + 2e^-$	—0,136
$Pb\ (c) = Pb^{2+} + 2e^-$	—0,126
$1/2H_2\ (g) = H^+ + e^-$	0,0000
$Ag\ (c) + Br^- = AgBr\ (c) + e^-$	0,071
$Cu\ (c) + Cl^- = CuCl\ (c) + e^-$	0,137
$2Hg\ (l) + 2Br^- = Hg_2Br_2\ (c) + 2e^-$	0,140
$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$	0,151
$Ag\ (c) + Cl^- = AgCl\ (c) + e^-$	0,222
$2Hg\ (l) + 2Cl^- = Hg_2Cl_2\ (c) + 2e^-$	0,268
$Cu\ (c) = Cu^{2+} + 2e^-$	0,337
$4(OH)^- = O_2\ (g) + 2H_2O\ (l) + 4e^-$	0,401
$I^- = 1/2I_2\ (c) + e^-$	0,536
$Ag\ (c) + BrO_3^{2-} = AgBrO_3\ (c) + e^-$	0,55

Suite

Réaction d'électrode	$-E^{\circ}_{298}$, V
$2Hg\ (l) + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4\ (c) + 2e^-$	0,615
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	0,771
$Ag\ (c) = Ag^+ + e^-$	0,799
$Hg\ (l) = 1/2Hg_2^{2+} + e^-$	0,798
$1/2Hg_2^{2+} = Hg^{2+} + e^-$	0,920
$Br^- = 1/2Br_2\ (l) + e^-$	1,065
$1/2I_2\ (c) + 3H_2O\ (l) = IO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	1,195
$2H_2O\ (l) = O_2\ (g) + 4H^+ + 4e^-$	1,225
$Cl^- = 1/2Cl_2\ (g) + e^-$	1,360
$1/2Br_2\ (l) + 3H_2O\ (l) = BrO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	1,491
$Co^{2+} = Co^{3+} + e^-$	1,81
$F^- = 1/2F_2\ (g) + e^-$	2,87

* En ce qui concerne le tableau complet voir le Tableau des potentiels d'électrode standards et de leurs coefficients de températures. Khomoutov N. Dans le recueil *Bilans de la science*. Electrochimie. Précipitation par électrolyse des métaux et des alliages. Fasc. 1. M., Editions de l'Institut national de l'information scientifique et technique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., 1966, pages 7 à 58 (en russe).

Pour la réaction

$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

$\Delta H^{\circ}_{298} = 14\,880$ (voir l'*Appendice 1*). En considérant en première approximation que $\Delta C_P = 0$, on aura conformément à (XIII.11)

$$\lg(1{,}41 \cdot 10^{-4}) = -\frac{14\,880}{4{,}576 \cdot 298{,}2} + B$$

d'où $B = 7{,}05$.

La température recherchée est calculée à partir de la relation

$$\lg 0{,}21 = -\frac{14\,880}{4{,}576 \cdot T} + 7{,}05$$

On obtient $T = 420{,}7$ ou $147{,}5$ °C (valeur expérimentale ~150 °C).

§ 3. INFLUENCE DES DIFFÉRENTS FACTEURS SUR LE DEGRÉ D'ÉVOLUTION DE LA RÉACTION

Récrivons l'équation (XIV.6) sous la forme

$$\frac{n_R^r n_S^s \cdots}{n_B^b n_C^c \cdots} = \frac{K_a}{K_\gamma}\left(\frac{n_B + n_C + \ldots + n_R + n_S + \ldots + n_{g,in}}{P}\right)^{\Delta n} \qquad \text{(XIV.13)}$$

Examinons l'influence de la température, de la pression, de la présence du gaz inerte, de la relation entre les réactifs et du degré

de dispersion sur le rendement des produits de la réaction. Il est évident que tout changement des conditions aboutissant à l'augmentation du deuxième membre de (XIV.13) entraînera l'augmentation du degré d'évolution de la réaction.

1. Température

Une élévation de la température aboutit à l'augmentation du rendement des produits de réactions endothermiques. Plus ΔH est grande, plus vite la constante d'équilibre augmente avec la température, et par cela même le rendement des produits de la réaction. Si la réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur, l'effet du chauffage sera négatif. C'est pourquoi conformément au *principe de l'équilibre mobile de Van't Hoff*, qui est un cas particulier du principe du déplacement de l'équilibre, les basses températures favorisent les réactions exothermiques (surtout les différentes synthèses), tandis que les températures élevées favorisent les réactions endothermiques (en particulier les dissociations). Aux pressions élevées, la composition d'un mélange en équilibre change, ce qui entraîne le changement de K_γ avec la variation de température (voir fig. 185, page 514).

Conformément à l'équation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, on peut également juger de l'influence de la température d'après le signe de ΔS : pour $\Delta S > 0$, le chauffage favorise le processus, pour $\Delta S < 0$, ce sera le contraire. Les deux critères (ΔH et ΔS) aboutissent à des résultats identiques, car il s'agit de l'influence de T sur l'équilibre, quand $\Delta G = 0$, c'est-à-dire qu'on a l'égalité $\Delta H = T\Delta S$ (et $T \neq 0$). Il est aussi évident que si le signe de ΔS (ΔH) détermine le sens du déplacement de l'équilibre, la valeur absolue de ΔS (ΔH) définit le degré de son déplacement. Ces deux caractéristiques sont importantes.

Assez souvent, il est plus facile de s'orienter sur ΔS que sur ΔH, car le signe de ΔS peut souvent être déterminé plus facilement que le signe de ΔH.

Dans les travaux de recherche, l'équilibre est étudié dans les conditions qui coïncident pratiquement avec les conditions isothermiques; les processus industriels se placent entre les processus isothermiques et les processus adiabatiques. Des processus isothermiques se rapprochent les réactions avec de petits effets thermiques et avec des effets thermiques relativement considérables en cas d'échange de chaleur satisfaisant.

Les processus où les effets thermiques sont grands et où l'échange de chaleur est rendu difficile (processus de combustion, réactions dans les appareils tubulaires, dans les appareils avec masse de contact, etc.) sont proches des processus adiabatiques. Dans ce cas, le degré d'évolution de la réaction dépend de la température finale. Mais la valeur de cette dernière est, à son tour, déterminée par l'effet thermique de la réaction. C'est pourquoi, contrairement au processus isothermique, le calcul du rendement se réduit ici à la résolution conjointe de l'équation (XIV.13) et de l'équation liant le degré d'évolution de la réaction

avec la valeur de la température finale (c'est-à-dire de l'équation du bilan thermique). La solution graphique consiste à rechercher le point d'intersection des courbes qui correspondent à ces équations (voir le schéma de la figure 186).

Si le processus est exothermique, le rendement d'équilibre est bien inférieur au cours d'un processus adiabatique qu'au cours d'un processus isothermi-

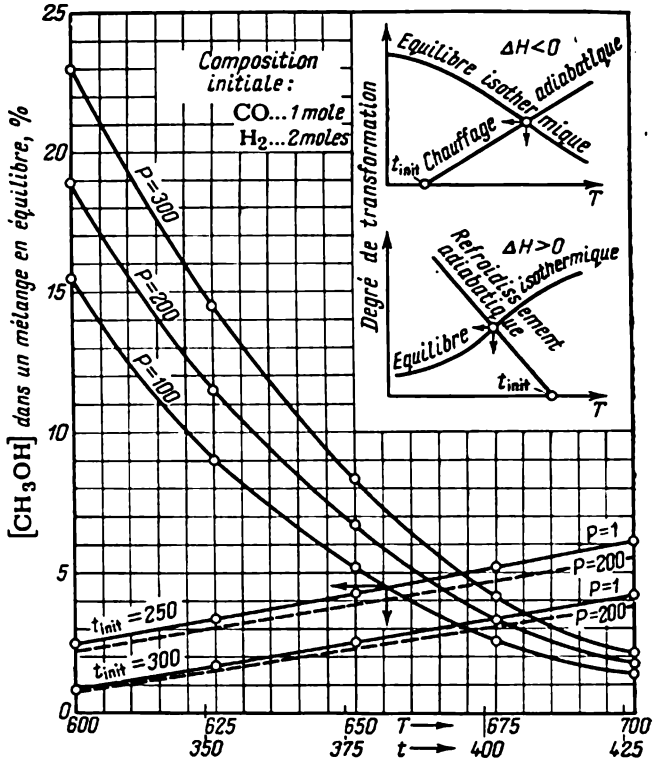


Fig. 186. Influence de la température et de la pression sur le taux de transformation dans la réaction $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (g).

(Voir l'exemple 13.)

que (synthèse du méthanol, SO_2 obtenu par contact, etc.). Dans des cas semblables il est parfois plus rationnel d'effectuer le processus en deux stades avec un refroidissement intermédiaire; ceci permet d'utiliser en même temps la chaleur pour le chauffage des corps de base et de réaliser le réglage thermique du processus.

Exemple 12. A l'aide de l'analyse de l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ donnée dans l'énoncé de l'exemple 8 (page 519) pour la réaction

$$C + CO_2 = 2CO$$

répondre aux questions suivantes.

1. Quelle est la composition du mélange gazeux à des températures inférieures à 400 et supérieures à 1000 °C?

2. De quelle manière peut-on expliquer la précipitation du noir sur les parois au cours du refroidissement des gaz qui passent par les chambres ou les cheminées?

3. De quelle manière le pouvoir réducteur de la phase gazeuse change-t-il avec l'élévation de la température?

4. Pourquoi la température du charbon brûlant est-elle supérieure lors d'un soufflage intensif qu'en cas d'amenée lente de l'air?

Solution. La solution découle du principe de Le Chatelier et elle est conditionnée par le caractère endothermique du processus de réduction de CO_2.

1. Au-dessous de 400 °C, le mélange en équilibre est presque totalement constitué par CO_2. En effet, d'après l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$, on évalue $\Delta G^\circ_{673} = 12\,720$, d'où $\lg (K_P)_{673} = -4{,}13$, ce qui correspond à $\sim 0{,}8$ % de CO. Aux températures élevées (supérieures à 1000 °C) (voir la solution de l'exemple 8), au contraire, il n'y aura presque pas de CO_2 dans le mélange.

2. Lors du refroidissement, l'équilibre se déplace à gauche, d'où la précipitation du carbone sur les parois de l'appareillage. Pour éviter la précipitation du carbone dans un générateur d'hydrogène, il faut donc élever la température (voir l'exemple 8) ; il est indispensable d'éviter le dégagement du carbone à cause de l'augmentation de la consommation des matières premières, de l'encrassement de l'hydrogène, de la chute éventuelle de l'activité de la masse de réaction et enfin à cause de l'apparition ou de l'accélération de réactions indésirables.

Si la température est plus élevée, ΔG augmente, mais pour chaque température $\Delta G_{f\,in} > \Delta G_{in\,it}$. A des températures connues (~ 700 °C pour le mélange de base et 620 °C pour le gaz obtenu), le système devient équilibré ; à des températures plus élevées, le dégagement du carbone ne doit pas être observé.

Par conséquent, il faut réaliser le processus à $t > 700$. En outre, il convient de chauffer le gaz à l'eau avant son injection dans la chambre de réaction (pour exclure le contact du gaz froid avec la masse de réaction).

3. Le pouvoir réducteur augmente avec la température, car l'équilibre est déplacé dans le sens de formation de l'oxyde de carbone.

4. Lors du soufflage intensif le CO_2 qui se forme durant l'oxydation du charbon ne parvient pas à être réduit jusqu'à CO, c'est-à-dire que la réaction endothermique dont le déroulement adiabatique entraînerait la baisse de la température n'a pas lieu.

Exemple 13. A l'aide des données figurant dans l'exemple 4 (page 515), évaluer le rendement du méthanol à partir du mélange stœchiométrique de CO et H_2 dans les conditions d'une isolation thermique totale du convertisseur, si le gaz arrive à $t = 250$ et $P = 100$. Les capacités calorifiques des réactifs en fonction de la température sont exprimées par les équations suivantes:

$$(C_P)_{CO} = 6{,}60 + 1{,}20 \cdot 10^{-3} T, \quad (C_P)_{H_2} = 6{,}62 + 10^{-3} T$$

$$(C_P)^g_{CH_3OH} = 2{,}0 + 30 \cdot 10^{-3} T$$

Solution. En considérant l'enthalpie du mélange gazeux de base comme nulle à $t = 250$, on compose l'équation du bilan thermique

$$-23\,050x + (1-x) \int_{523,2}^{T} (6{,}60 + 1{,}20 \cdot 10^{-3} T)\, dT + (2-2x) \times$$
$$\times \int_{523,2}^{T} (6{,}62 + 0{,}81 \cdot 10^{-3} T)\, dT + x \int_{523,2}^{T} (2{,}0 + 30 \cdot 10^{-3} T)\, dT = 0$$

où x est le nombre de moles de CH_3OH dans le mélange en équilibre, $-23\,230$ l'effet thermique de la réaction à $t = 250$.

En se fondant sur cette équation, on obtient

$$x = \frac{-1,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 19,96T + 10\,829}{13,59 \cdot 10^{-3} T^2 - 17,96T - 17\,573} \qquad \text{(a)}$$

En même temps conformément à la solution de l'exemple 4

$$\frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} = \frac{K_a}{K_\gamma} 1000^2 \qquad \text{(b)}$$

En se donnant différentes valeurs de T, à partir des équations (a) et (b) on calcule x [pour le calcul de K_a on met en jeu l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ donnée dans l'énoncé de l'exemple considéré; K_γ est déterminé à l'aide de la figure 40, page 183]. En calculant x pour la teneur d'équilibre de CH_3OH en %, on obtient:

T, K	600	625	650	675	700
$[CH_3OH]$, %					
d'après l'équation (a)	2,47	3,33	4,22	5,17	6,10
d'après l'équation (b)	15,49	9,01	5,20	2,53	1,39

Ces données sont portées sur le diagramme (voir fig. 186); l'intersection des courbes construites donne le résultat cherché: 4,5 % de CH_3OH et 383 °C (température finale du processus). De cette manière, l'adiabaticité du processus conduit à la diminution du rendement de plus de 12 fois en comparaison du résultat de l'évolution isothermique de la réaction (voir la solution de l'exemple 4, page 515).

Un calcul analogue peut être effectué pour d'autres conditions. La figure 186 donne les résultats du calcul pour une température initiale de 300 °C et pour des pressions de 200 et 300 atm. Les résultats du calcul approché compte tenu (dans le bilan thermique) de l'influence de la pression sur l'enthalpie des réactifs (voir fig. 42, page 185) sont représentés en pointillé. Le changement du rendement du méthanol et de la température dans la zone de réaction est dû à différentes variations de H_i avec P. A des températures éloignées des températures critiques, on pourra négliger l'influence de la pression.

S'il est nécessaire de faire le calcul pour l'échange de chaleur donné, il faudra tenir compte en (a) des pertes de chaleur, alors, la position des courbes $x_{(b)} = \varphi(T)$ restant la même, les lignes $x_{(a)} = \varphi(T)$ sont placées plus haut; par conséquent, la température diminue dans la zone de réaction, tandis que le taux de transformation augmente.

2. Pression

Conformément à (XIV.13), le caractère de l'influence de la pression sur le rendement d'équilibre est défini par le signe de la différence du nombre de moles des réactifs gazeux Δn et par la variation de K_γ en fonction de la pression.

Si la valeur absolue de Δn est grande, c'est le premier facteur qui a une importance décisive; si $\Delta n > 0$, l'augmentation de la pression nuit le rendement, et au contraire elle le favorise si $\Delta n < 0$. Ainsi, au cours de la combustion de l'acétylène dans l'oxygène, on recommande d'élever la pression des gaz entrant en réaction: le processus est accompagné d'une diminution de volume et la compression permet d'éviter la dissociation des produits de combustion.

Autre exemple: au cours du cracking l'augmentation de pression entraîne une diminution du rendement des produits gazeux, y compris des hydrocarbures non saturés qui entrent en réaction avec l'hydrogène. Si $\Delta n = 0$, l'influence de la pression sur l'équilibre n'est définie que par la variation de K_γ en fonction de la pression, et il est impossible de l'établir sous une forme générale. Toutefois, il faut considérer comme un fait établi que l'influence de la pression sur K_γ est essentielle seulement à des pressions élevées, quand la différence dans la compressibilité des différents gaz devient plus considérable.

Dans le cas où $\Delta n = 0$, la variation de pression déplace l'équilibre. Mais cette contradiction avec le principe de Le Chatelier n'est qu'apparente, car l'influence de la pression est définie par le signe du changement de volume. A de basses pressions les signes de ΔV et Δn coïncident et à des pressions élevées $\Delta V \neq 0$, bien que $\Delta n = 0$ (il est également indispensable de prendre ce fait en considération dans les cas où la valeur absolue de Δn n'est pas considérable). Par exemple, si pour la réaction

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O\ (g)$$

à $T = 900$

$$(K_\gamma)_{P=1} = \frac{\gamma_{CO}\gamma_{H_2O}}{\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2}} = \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 1} = 1$$

alors

$$(K_\gamma)_{P=500} = \frac{1{,}26 \cdot 0{,}76}{1{,}15 \cdot 1{,}12} = 0{,}74$$

c'est-à-dire que l'équilibre de la réaction se déplace dans le sens de la formation de CO et de H_2O (g) [le déplacement aux dépens de la condensation de la vapeur est exclu, car $(T_{cr})_{H_2O} < 900$].

L'influence de la pression sur l'équilibre peut également être illustrée sur l'exemple de la synthèse de l'ammoniac et du méthanol, où $\Delta n < 0$ et $K_\gamma \neq 1$. On pourra considérer que $K_\gamma = \text{const}$ pour la réaction de synthèse du méthanol jusqu'à $P \approx 20$ seulement; par contre, à des pressions élevées cette grandeur commence à diminuer à cause de la grande compressibilité du méthanol et de la coïncidence presque totale de f_{CO} avec f_{H_2} (fig. 185). De cette manière, l'augmentation du rendement en CH_3OH avec l'accroissement de la pression est due ici aux deux facteurs.

Un phénomène analogue se produit au cours de la synthèse de l'ammoniac, quand la hausse des rendements à des pressions élevées avec la diminution de la quantité des corps réagissants est due à une plus grande diminution de f_{NH_3} en comparaison de celle de f_{H_2} et f_{N_2}. Ceci est à l'origine de l'augmentation de K_P avec P; le rapport P_i/P pour NH_3 augmente dans une plus large mesure que pour N_2 et H_2, c'est-à-dire que la teneur en NH_3 du mélange en

équilibre augmente plus rapidement que ne le prévoit (XIV.7); le rendement inférieur en NH_3 obtenu d'après cette équation s'explique évidemment par le fait que contrairement aux molécules N_2 et H_2 les molécules NH_3 sont des dipôles; l'ammoniac a donc une plus grande compressibilité que l'azote et l'hydrogène.

L'influence de P sur γ_i doit parfois être prise en considération à des pressions peu considérables, surtout si la réaction a lieu sans changement de volume (par exemple, les réactions d'isomérisation). Dans ce cas, le changement de rendement peut être dû à une variation relativement petite de P.

Il est indispensable d'effectuer le calcul d'un tel équilibre d'une manière plus minutieuse que pour les cas où $\Delta n \neq 0$, lorsque, au moyen d'une variation insignifiante de pression, il est facile de déplacer l'équilibre dans le sens voulu et de « corriger » ainsi les calculs. Ainsi, si dans le calcul de la synthèse de l'éthanol à partir de C_2H_4 et H_2O (g) on a commis une erreur dans la valeur de la constante de 100 %, le passage à une vraie valeur correspondra à une variation de pression de 1 à 2 atm.

Exemple 14. Déterminer la possibilité d'obtenir le diamant à partir du graphite, si

$$V_C^{graph} = 5,30322 + 31,453 \cdot 10^{-6}T + 2,00190 \cdot 10^{-8}T^2 - 16,15 \cdot 10^{-6}P$$

$$V_C^{diam} = 3,41812 - 6,2146 \cdot 10^{-6}T + 2,32517 \cdot 10^{-8}T^2 + 14,958 \cdot 10^{-12}T^3 - 0,55 \cdot 10^{-6}P$$

Supposer que pour la réaction $C_{(graph)} = C_{(diam)}$

$$\Delta G^\circ = 541,77 + 1,17622T \lg T - 2,21 \cdot 10^{-3}T^2 + (6700/T) - 2,43723T$$

Effectuer le calcul pour $T = 298$ à 1400 K et $P = 1$ à 20 000 atm.

Solution. Il découle de la dernière équation que l'accroissement de T ne favorise pas l'obtention du diamant ($\Delta S < 0$!). La réalisation de ce processus n'est possible qu'à une haute pression, car d'une part, $(\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V$, et d'autre part, ici $\Delta V < 0$. En même temps, la valeur absolue de ΔV étant extrêmement petite, il faudra, pour le changement de signe de ΔG, appliquer une très haute pression. Ceci est confirmé par le calcul suivant:

$$\Delta V = -1,8851 - 37,6676 \cdot 10^{-6}T + 0,32327 \cdot 10^{-8}T^2 + 14,958 \cdot 10^{-12}T^3 + 15,6 \cdot 10^{-6}P$$

et

$$(\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V/41,293 = -0,045660 - 0,91236 \cdot 10^{-6}T + 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 + 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3 + 0,38 \cdot 10^{-6}P$$

En intégrant, on aura

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_{P=1,T} - (0,045660 + 0,91236 \cdot 10^{-6}T - 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 - 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3)(P - 1) + 0,19 \cdot 10^{-6}(P^2 - 1)$$

ou bien en combinaison avec l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$

$$\Delta G = 541,82 + 6700/T + 1,17622T \lg T - 2,43723T - 2,21 \cdot 10^{-3}T^2 - (0,045560 + 0,91236 \cdot 10^{-6} \cdot T - 0,7830 \cdot 10^{-10}T^2 - 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3)P + 0,19 \cdot 10^{-6}P^2$$

A l'aide de cette équation, on calcule les valeurs de $\Delta G = \varphi(P, T)$. Les résultats du calcul sont portés sur la figure 187. En tenant compte des erreurs de ΔG° et de l'importance de l'erreur d'extrapolation de l'équation $\Delta G = \varphi(T, P)$ et surtout de $C_P = \varphi(T)$ pour les très hautes pressions, on peut toutefois affirmer avec certitude qu'à des pressions de l'ordre de 20 000 atm,

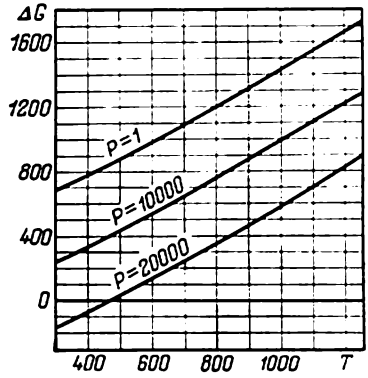


Fig. 187. Variation d'énergie de Gibbs de la réaction C (graphite) = C (diamant) en fonction de la température et de la pression.
(Voir l'exemple 14.)

l'obtention de diamants artificiels est en principe réalisable. Pour obtenir des vitesses acceptables, il faut élever la température; ceci exigera une augmentation de pression jusqu'à 25 000 ou 30 000 atm. La synthèse industrielle des diamants à des pressions élevées est actuellement réalisée avec succès.

3. Présence du gaz inerte

Examinons l'influence du gaz inerte à P = const. L'effet de dilution est comparable à l'effet de diminution de la pression totale, ce qui découle de l'équation (XIV.13). Ainsi, si dans un mélange d'azote-hydrogène-ammoniac à $P = 1000$, on avait 10 % de gaz inerte, son action serait équivalente à la baisse de pression de 250 atm. L'accumulation progressive de gaz inertes (Ar, CH_4, etc.) dans ce mélange entraîne la diminution du rendement de l'ammoniac, et pour cette raison, on effectue régulièrement dans les installations industrielles le « soufflage » et l'addition d'un gaz frais.

Par conséquent, pour les réactions qui ont lieu avec une diminution de volume, la dilution par gaz inerte est indésirable; par contre, lors de la croissance de volume la dilution par gaz inerte augmente le degré théorique d'évolution de la réaction.

Exemple 15. Comment le rendement en NH_3 changera-t-il dans la réaction

$$^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3$$

si à $t = 475$ et $P = 300$ $K_a = 0{,}00504$ et $K_\gamma = 0{,}76$; le mélange de base contient 18 % de N_2, 72 % de H_2 et 10 % de gaz inertes; pour les cas où l'on opère avec un mélange stœchiométrique, on obtient 31 % de NH_3.

Solution. Conformément à l'équation (XIV.6)

$$0{,}00504 = \frac{x}{(0{,}18-05x)^{1/2}(0{,}72-1{,}5x)^{3/2}}\, 0{,}76 \left(\frac{300}{1-x}\right)^{1-2}$$

ou

$$\frac{x(1-x)}{(0,18-0,5x)^{1/2}(0,72-1,5x)^{3/2}}=1,99$$

d'où par la méthode des approximations successives on trouve $x = 0,20$ ou $[0.20:(1-0.20)]\cdot 100=25\ \%$ de NH_3. Par conséquent le rendement d'ammoniac diminue presque de 20 %.

4. Relation entre les réactifs

Pour obtenir le rendement maximal des produits de la réaction, on devra disposer d'un mélange stœchiométrique de produits de base *. Pour atteindre le degré maximal d'évolution (de transformation), un excédent de matières de base est nécessaire. C'est pourquoi si la dépense d'une d'entre elles est limitée pour des raisons technologiques ou économiques, l'accroissement de la concentration initiale des autres réactifs augmente le nombre de moles des produits qui se forment et de cette manière le degré d'évolution de la réaction. Cela étant, il faut tenir compte du fait qu'il est facile d'éliminer du mélange obtenu l'excédent des réactifs qui n'ont pas réagi.

On peut également obtenir une augmentation du taux de transformation en excluant de la zone de réaction les produits de réaction, après les avoir fixés en corps peu dissociables, difficilement solubles ou non volatils. Ce procédé est assez rationnel, car il n'est alors plus nécessaire de disposer d'un grand excédent de réactif. Ainsi, si lors de la conversion de CO l'on peut diminuer de telle ou telle manière la concentration de CO_2 sans changer la pression partielle des vapeurs d'eau arrivant dans le convertisseur, P_{CO} diminuera aussi et le mélange sera enrichi en hydrogène.

La présence de produits de réaction dans le mélange de base entraîne une diminution du taux de transformation des corps.

Exemple 16. Quelle quantité de CO_2 faut-il ajouter au gaz à l'eau pour empêcher le dégagement du carbone, sans changer le régime thermique du générateur d'hydrogène (voir exemple 8, page 519).

Solution. En désignant par x le nombre de moles de CO_2 ajoutés à 1 mole de gaz à l'eau, conformément à (XIV.7) et à la figure 163 (page 432) on aura pour $t = 600$

$$\frac{0,048+x}{0,378^2}\left(\frac{1}{1+x}\right)^{1-2} > 10,28$$

d'où $x \geqslant 0,778$. Bien qu'avec l'élévation de la température la constante d'équilibre de la réaction $2CO = C + CO_2$ diminue et que diminue par conséquent la dépense supplémentaire de CO_2 (à $t = 650$ $x \geqslant 0,414$; au contraire, à $t = 500$ $x \geqslant 2,00$), l'excédent nécessaire de CO_2 est très grand. C'est pourquoi il est plus rationnel d'élever la température, d'autant plus que ceci favorise trois réac-

* Ceci est facile à démontrer après avoir étudié pour le maximum l'équation (XIV.13) relativement au rendement du produit de réaction. Voir par exemple [A10].

tions parmi les quatre réactions principales qui ont lieu pour l'obtention de l'hydrogène par procédé à fer-vapeur: interaction de CO avec FeO, H_2 avec FeO et H_2 avec Fe_3O_4 (voir fig. 163).

Au lieu de l'excédent de CO_2 on pourrait introduire un excédent de H_2O (g) ou bien utiliser pour la réduction le gaz à l'eau partiellement brûlé, car ce procédé permet aussi de diminuer le rapport [CO] : [CO_2].

5. Changement de grandeur de la surface

Comme l'a démontré V. Kiréev (1951), le changement de dispersité et de compacité des phases peut grandement influer sur l'activité chimique du corps. C'est pourquoi, lors du calcul de l'équilibre des réactions dans lesquelles prennent part les corps microcristallins, les corps amorphes et vitreux, il est indispensable de prendre en considération la variation supplémentaire d'énergie de Gibbs $dG_{surf} = \sum d(\sigma_i w_i)$, et l'équilibre correspondra à la condition $dG + dG_{surf} = 0$ (où dG est la variation d'énergie de Gibbs lorsqu'on ne tient pas compte du facteur considéré).

La tension superficielle pouvant être considérée comme constante au cours de la réaction (la possibilité de son changement lors de la variation des dimensions des particules est exclue), la variation d'énergie de Gibbs due au changement de la grandeur de toutes les surfaces de séparation sera égale à

$$\Delta G_{surf} = \sum \sigma_i \Delta w_i = \Delta H_{surf} - T\Delta S_{surf} = \\ = RT \ln (K_a/K'_a) \qquad \text{(XIV.14)}$$

où ΔH_{surf} et ΔS_{surf} sont les variations d'enthalpie et d'entropie de l'unité de surface, rapportées à une mole de la phase considérée (elles peuvent être calculées au moyen des mesurages calorimétriques) ; K'_a est la valeur de la constante d'équilibre compte tenu de l'influence de l'énergie superficielle.

Par exemple, pour la réaction

$$MeCO_3 = MeO + CO_2$$

qui a lieu dans un système très fin

$$\Delta G_{surf} = RT \ln (P_{CO_2}/P'_{CO_2})$$

et en outre, si l'on soumet le carbonate au broyage, la pression de dissociation augmentera (car $dw_{MeCO_3} < 0$ et $dG_{surf} > 0$) ; si par contre MeO est à l'état de dispersion, P'_{CO_2} sera inférieur à P_{CO_2}.

On peut juger de l'importance de ces effets d'après les données suivantes. Lors du passage de l'état cristallin à l'état vitreux, l'énergie de Gibbs s'accroît : pour SiO_2 de 2700 cal/mole, pour B_2O_3 de 2600 cal/mole. La transformation du graphite en carbone amorphe d'une densité de 1,86 g/cm³ est accompagnée d'une absorption de 3640 cal/atome-g. Ces valeurs correspondent, conformément à (XIV.14), à une augmentation de quelques dizaines de fois de la constante d'équilibre.

Les grandeurs ΔG_{surf} peuvent atteindre des valeurs qui dépassent la variation d'énergie de Gibbs lors du passage d'une modification cristalline à l'autre.

Dans les calculs exacts, il convient également de prendre en considération la différence entre G pour l'état macrocristallin et pour les minéraux naturels qui à cause de leur structure plus compacte ont une entropie absolue moins grande et une entropie et une énergie de formation plus grandes. Dans un certain nombre de cas, il faut aussi tenir compte du fait que les différentes formes des minéraux diffèrent en ce qui concerne leurs propriétés : ainsi, la craie a une structure moins compacte que le marbre, ce dernier, à son tour, a différentes propriétés selon sa

densité (par exemple, si 1 mole de marbre dont la densité est égale à 2,714 g/cm³ était transformée en marbre dont la densité est de 2,884 g/cm³, il se dégagerait 141 cal de chaleur); la transformation du carbone amorphe d'une densité de 2,07 g/cm³ en carbone amorphe d'une densité de 1,86 g/cm³ est accompagnée d'une absorption de 1170 cal.

Enfin, il est aussi nécessaire de tenir compte des conditions de la naissance des cristaux (de dimension donnée); plus le réseau est déformé au cours du processus de formation des cristaux, plus la pression de dissociation sera grande.

6. Type de réaction

Lorsque ΔG_T° sont de valeur égale et lorsque les pressions et les relations entre les réactifs sont égales, le rendement d'équilibre dépend du rapport du nombre de moles des réactifs de base et des produits de réaction dans l'équation

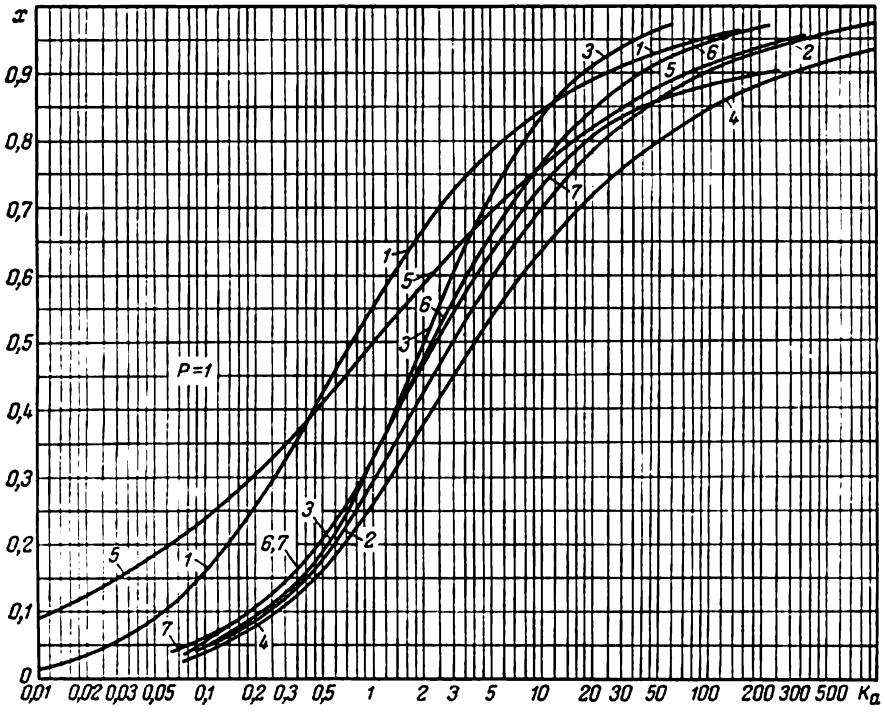


Fig. 188. Relation entre le rendement et la constante d'équilibre pour les différents types de réactions.

stœchiométrique; plus la différence dans le nombre de moles des corps gazeux Δn sera grande, plus la quantité du corps obtenu sera grande elle aussi.

La figure 188 illustre la liaison entre le rendement et K_P pour les types de réactions gazeuses suivants pour la relation stœchiométrique des réactifs et

$P = 1$:

1. $2B = R$ . . . . . $K_P = \frac{x(2-x)}{P(2-2x)^2}$

2. $B + C = R$ . . . . . $K_P = \frac{x(2-x)}{P(1-x)^2}$

3. $^1/_2B + {}^1/_2C = R$ . . . . . $K_P = \frac{x}{0{,}5 - 0{,}5x}$

4. $B + 2C = R$ . . . . . $K_P = \frac{x(3-2x)^2}{P^2(1-x)(2-2x)^2}$

5. $B + C = R + S$ . . . . . $K_P = \frac{x^2}{(1-x^2)}$

6. $B + {}^1/_2C = R$ . . . . . $K_P = \frac{x\sqrt{P(1.5-1.5x)}}{(1-x)\sqrt{0.5-0.5x}}$

7. $^1/_2B + {}^3/_2C = R$ . . . . . $K_P = \frac{x(2-x)}{P(1{,}5-1{,}5x)^{1,5}\sqrt{0{,}5-0{,}5x}}$

On peut voir d'après la figure 188 qu'il ne faut pas juger du rendement d'équilibre en tenant compte seulement de la grandeur de ΔG° ou de K_P. On se souviendra que la variation de pression influe sur le rendement de manière différente, et si le signe de Δn (+ ou —) est identique, elle déplace l'équilibre de façon différente.

§ 4. ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES CHIMIQUES COMPLEXES

Au cours du calcul des concentrations équilibrées, il est toujours indispensable de prendre en considération la possibilité de réactions parasites qui peuvent entraîner un déplacement d'équilibre. En même temps, des complications supplémentaires peuvent surgir. Ainsi, si lors de la synthèse de NH_3 ou SO_3 la température exerce son influence sur une réaction seulement, lors de la synthèse de CH_3OH elle influe aussi sur les réactions parasites, dont l'intensité varie avec la température.

On ne peut résoudre le problème de la réalisation technique du processus considéré que si l'on tient compte des réactions parasites (voir également page 506 et 547).

Le principe du calcul de l'équilibre dans les systèmes complexes consiste en ce qui suit. Si l'on connaît la composition initiale du système, on peut exprimer sa composition d'équilibre et écrire l'expression de la constante d'équilibre pour chacune des réactions. Les activités de tous les corps au moment d'équilibre doivent satisfaire à toutes les équations d'équilibre pour toute réaction possible dans le système. En d'autres termes, l'activité (pratiquement la concentration ou la pression partielle) de chaque réactif pour toutes les réactions qui se produisent dans le système considéré doit être

égale. Dans le cas contraire il n'y aurait pas d'équilibre. En résolvant le système d'équations obtenu relativement à toutes les grandeurs inconnues (ceci est généralement réalisé par la méthode des approximations successives), on détermine la composition d'équilibre du système.

Au cours du calcul, il convient de tenir compte uniquement des réactions indépendantes. Leur nombre est égal à celui de tous les corps dans le système moins la somme du nombre d'atomes hétérogènes à partir desquels sont formés les réactifs. C'est pourquoi le nombre d'équations à résoudre diminue.

Le calcul peut être simplifié par quelques hypothèses. Par exemple, on peut négliger toutes les réactions pour lesquelles K_a sont soit très grands soit très petits; dans le premier cas les réactions exclues ont lieu pratiquement jusqu'à la fin, et dans le second cas, elles n'évoluent presque pas. Ainsi, lors de la réduction du bioxyde de soufre par le gaz à l'air, on pourra être en présence des processus suivants :

$$2CO + SO_2 = 2CO_2 + {}^1/_2\,S_2\,(g)$$
$$CO + {}^1/_2\,S_2\,(g) = COS$$
$$2COS = CO_2 + CS_2$$

Néanmoins, dans l'intervalle de 350 à 1000 °C le sulfure de carbone est présent dans le système en quantités tout à fait minimes (sa pression partielle à $P = 1$ varie de $3 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ atm); par conséquent, on peut ne pas tenir compte de la dernière réaction.

D'autres moyens de simplification sont également possibles. Ainsi, lors du calcul des processus d'isomérisation, on pourra considérer le mélange en équilibre comme une solution idéale.

Dans le cas d'une réaction qui a lieu en quelques stades, la valeur de la constante d'équilibre ne peut correspondre au rendement d'équilibre des produits finis, car elle est le produit correspondant des constantes d'équilibre des réactions intermédiaires. Si les constantes d'équilibre des réactions intermédiaires, en particulier de deux réactions, sont incommensurables, dans le mélange en équilibre devront prédominer soit les demi-produits $[(K_a)_1 \gg (K_a)_2]$, soit les produits principaux $[(K_a)_2 \gg (K_a)_1]$, selon que $(K_a)_1$ ou $(K_a)_2$ est plus grand. Alors on pourra négliger la réaction (les réactions) correspondante. Par conséquent, une grande valeur de la constante d'équilibre de la réaction sommaire ne correspond pas toujours à un rendement considérable du produit qui nous intéresse. C'est pourquoi l'équation des constantes d'équilibre de la réaction sommaire n'est utile pour le calcul de la composition du mélange en équilibre que dans les cas où les produits intermédiaires sont peu nombreux. Si par contre les constantes d'équilibre sont commensurables, il ne faudra négliger aucune réaction et dans le mélange

en équilibre on pourra trouver des produits des réactions parasites et de la réaction fondamentale. La vitesse revêt une importance particulière pour la réalisation pratique du processus, car on parvient souvent à obtenir à l'aide de catalyseurs sélectifs une relation entre les vitesses des réactions possibles qui permet d'obtenir l'effet désiré. Dans ce cas, on ne calcule pas un équilibre réel, car on n'examine qu'une partie des réactions qui ont lieu. En fin de compte, un équilibre véritable, correspondant à l'équilibre de tous les processus qui y sont imaginables, s'établira dans un tel système. Toutefois, comme le temps dont on dispose pour la réaction dans des conditions pratiques est limité, on ne pourra prendre en considération que les réactions qui se déroulent assez rapidement.

Exemple 17. Pour obtenir de l'azote combiné, on a proposé la réaction $^1/_2\,N_2 + CO_2 = CO + NO$. Si l'on effectue le calcul pour $T \approx 3000$ à 3500 (température de l'arc électrique), sans tenir compte des autres réactions éventuelles, le rendement sera de l'ordre de 10 % ; or, l'expérience donne un rendement maximal de 3 %. Expliquer la divergence des résultats et confirmer par calcul les données expérimentales.

Solution. Indépendamment des résultats de la vérification, il ne faut pas négliger les réactions parasites: à des températures aussi élevées, outre le processus de fixation de l'azote par le bioxyde de carbone, la dissociation de NO et CO_2 doit avoir lieu (le freinage de l'équilibre est exclu à de telles températures). C'est pourquoi il est nécessaire d'examiner simultanément trois réactions:

$$^1/_2N_2 + CO_2 = CO + NO \qquad (1)$$

$$CO_2 = CO + {}^1/_2O_2 \qquad (2)$$

$$NO = {}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 \qquad (3)$$

En se fondant sur le mélange stœchiométrique de N_2 et CO_2 et en considérant qu'au moment d'équilibre $n_{CO} = x$, $n_{NO} = y$, $n_{O_2} = z$, on obtiendra une teneur d'équilibre des autres constituants: $n_{CO_2} = 1 - x$ et $n_{N_2} = 0{,}5 - 0{,}5y$, et le nombre total de moles $\sum n_i = 1{,}5 + 0{,}5y + z$. Alors, à $P = 1$ conformément à (XIV.7)

$$(K_P)_1 = \frac{P_{NO}P_{CO}}{P_{N_2}^{1/2}P_{CO_2}} = \frac{xy}{(0{,}5-0{,}5y)^{1/2}(1-x)}\left(\frac{1}{1{,}5+0{,}5y+z}\right)^{1/2} \qquad (a)$$

$$(K_P)_2 = \frac{P_{CO}\cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}} = \frac{xz^{1/2}}{1-x}\left(\frac{1}{1{,}5+0{,}5y+z}\right)^{1/2} \qquad (b)$$

$$(K_P)_3 = \frac{P_{N_2}^{1/2}P_{O_2}^{1/2}}{P_{NO}} = \frac{(0{,}5-0{,}5y)^{1/2}\,z^{1/2}}{y} \qquad (c)$$

Parmi les trois réactions deux seulement sont indépendantes (5 espèces de molécules sont formées à partir de trois atomes); c'est pourquoi, par exemple, $(K_P)_1 = (K_P)_2/(K_P)_3$. Donc, on devra avoir encore une équation; on l'obtiendra en composant le bilan massique pour l'oxygène:

$$1 \text{ (en 1 mole de } CO_2) = 0{,}5x \text{ (en } x \text{ moles de CO)} +$$
$$+ 0{,}5y \text{ (en } y \text{ moles de NO)} + z \text{ (en } z \text{ moles de } O_2) +$$
$$+ (1 - x) \text{ [en } (1 - x) \text{ moles de } CO_2]$$

d'où $z = 0{,}5x - 0{,}5y$.

En éliminant entre (b) et (c) la grandeur z, on aura

$$(K_P)_2 = \frac{x\,(0{,}5x - 0{,}5y)^{1/2}}{(1{,}5 + 0{,}5x)^{1/2}(1 - x)} \qquad (b')$$

$$(K_P)_3 = \frac{(0{,}5 - 0{,}5y)^{1/2}\,(0{,}5x - 0{,}5y)^{1/2}}{y} \qquad (c')$$

On trouve les valeurs de $(K_P)_2$ et $(K_P)_3$ d'après les équations $\Delta G^\circ = \varphi\,(T)$ pour les réactions examinées. Pour trouver x et y et pour rechercher la composition d'équilibre, on se donne la valeur probable de y (ou x). En la portant dans (b') on calcule x; ensuite, on introduit x et y dans (c'); on obtient une grandeur qui diffère plus ou moins de $(K_P)_3$ évalué d'après l'équation $\Delta G^\circ = \varphi\,(T)$. En portant ces résultats sur le diagramme et en reprenant ce calcul plusieurs

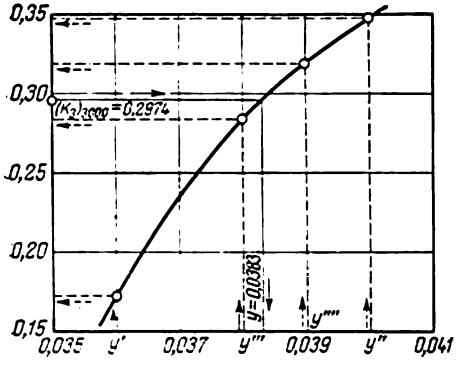


Fig. 189. Calcul de la composition du mélange en équilibre par la méthode des approximations successives (y', y'', etc., sont le nombre supposé de moles de NO au moment d'équilibre).
(Voir l'exemple 17.)

fois, on obtient une série de points, par lesquels on trace une courbe. Ensuite, par interpolation, on détermine la valeur cherchée de y qui correspond à la valeur de $(K_P)_3$ à la température donnée (fig. 189). Cette méthode est particulièrement commode quand il faut déterminer la composition d'équilibre pour une série de températures. On aurait pu porter les valeurs de x, calculées à partir de (b') et (c') vis-à-vis des valeurs de y adoptées. L'intersection des courbes obtenues de cette façon nous aurait également donné le résultat recherché.

D'après le calcul, le rendement en NO dans le mélange en équilibre constitue 1,4 % à $T = 3000$ et 3,5 % à $T = 3500$, alors que d'après les données expérimentales le rendement en NO est, à $T = 3000$ à 3500, égal à 1,38-3,05 %. Un calcul qui ne tient pas compte de la dissociation donne respectivement 7,6 et 18,0 %.

Exemple 18. Calculer la conversion du méthane avec la vapeur d'eau, si 1) $[CH_4] : [H_2O] = 1 : 2$ et 2) $[CH_4] : [H_2O] = 1 : 4$. Faire le calcul dans l'intervalle de 500 à 1200 °C ($P = 1$).

Solution. Lors de la conversion de CH_4 avec H_2O, on verra que dans le mélange réactionnel seront présents CH_4, H_2O, CO, CO_2 et H_2, car simultanément ont lieu les réactions

$$CH_4 + H_2O\,(g) = CO + 3H_2 \qquad (1)$$

$$CO + H_2O\,(g) = CO_2 + H_2 \qquad (2)$$

$$CH_4 + 2H_2O\,(g) = CO_2 + 4H_2 \qquad (3)$$

Deux de ces réactions seulement seront indépendantes; on choisira (1) et (2). (On peut ne pas examiner les réactions $2CH_4 = C_2H_6 + H_2$, $H_2O =$

$= H_2 + {}^1/_2\, O_2$ et $CO_2 = CO + {}^1/_2\, O_2$, car pour elles les constantes d'équilibre deviennent importantes à de très hautes températures seulement.)

En désignant par n_{CH_4}, n_{H_2O}, n_{CO}, etc., le nombre de moles des réactifs avant le début de la réaction, par x le nombre de moles de CH_4, qui ont réagi d'après (1), et par y le nombre de moles de CO, qui ont réagi d'après (2), on aura

$$(K_P)_1 = \frac{P_{CO}\, P_{H_2}^3}{P_{CH_4}\, P_{H_2O}} =$$

$$= \frac{(n_{CO}+x-y)\,(n_{H_2}+3x+y)^3}{(n_{CH_4}-x)\,(n_{H_2O}-x-y)} \left(\frac{1}{\sum n_i + 2x - y}\right)^2 \qquad \text{(a)}$$

et

$$(K_P)_2 = \frac{P_{CO_2}\, P_{H_2}}{P_{CO}\, P_{H_2O}} =$$

$$= \frac{(n_{CO_2}+y)\,(n_{H_2}+3x+y)}{(n_{CO}+x-y)\,(n_{H_2O}-x-y)} \qquad \text{(b)}$$

Les résultats du calcul (de la conversion du méthané pur) réalisé d'après (a) et (b) sont représentés sur la figure 190 (lignes continues) *, qui permet de tirer les conclusions suivantes.

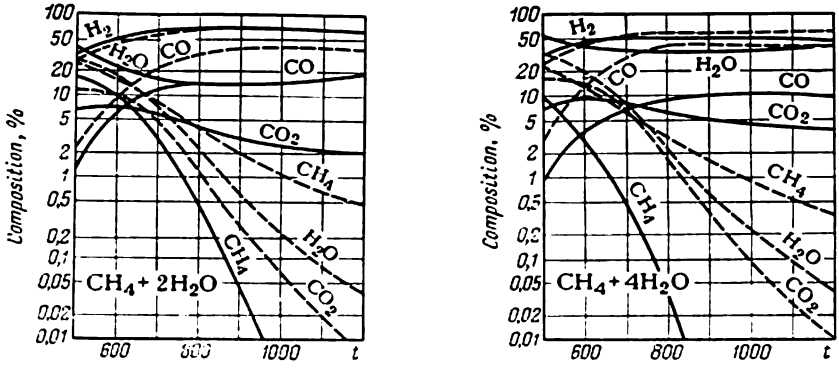


Fig. 190. Influence de la température sur la composition d'équilibre du mélange gazeux lors de la conversion du méthane par la vapeur d'eau.

Les lignes en pointillé représentent la conversion en présence du carbone. (Voir l'exemple 18.)

1. A mesure qu'augmente la température, la conversion du méthane est plus totale. Ceci s'explique par le fait qu'avec la croissance de la température la réaction endothermique (1) se déplace à droite.

---

* Pour la construction de ces figures et des figures suivantes, on a utilisé les recherches de V. Karjavine et A. Leibouch. Bien que des données thermodynamiques plus exactes aient été publiées après la publication de ces œuvres (qu'on a utilisées notamment pour résoudre certains exemples donnés auparavant), les résultats n'ont pas changé en principe.

2. L'excès de vapeur d'eau favorise la conversion et en même temps provoque l'augmentation de la teneur en bioxyde de carbone.

3. Si la température est basse, et si un grand excédent de vapeur est amené dans le convertisseur, la réaction a lieu principalement d'après l'équation (3) et d'après (1) à un degré insignifiant seulement. Au contraire, à de hautes températures ($t > 1000$) lorsqu'il y a un petit excédent de vapeur, la réaction se déroule principalement d'après (1).

4. La conversion totale ne peut être réalisée qu'avec un très grand excédent de vapeur, car bien qu'à de hautes températures le méthane soit presque totalement décomposé, le gaz contient une grande quantité d'oxyde de carbone qu'il faut par la suite également convertir.

5. Pour la réalisation d'une conversion pratiquement totale, il convient d'avoir $t > 800$ pour une relation initiale $[CH_4] : [H_2O] = 1 : 2$ et $t > 700$

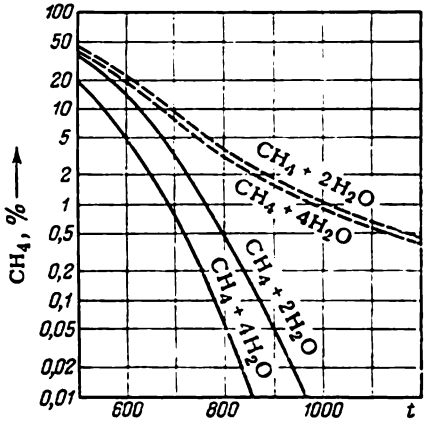


Fig. 191. Influence de la température et de l'excédent de vapeur d'eau sur la quantité du méthane qui n'a pas réagi et qui reste dans le mélange en équilibre après la condensation de la vapeur d'eau et l'évacuation de CO et CO_2. Les lignes en pointillé représentent la conversion en présence du carbone.
(Voir l'exemple 18.)

pour une relation initiale $[CH_4] : [H_2O] = 1 : 4$. Dans des conditions d'usine, les températures utilisées doivent être beaucoup plus élevées et doivent varier selon les vitesses volumétriques du gaz et selon l'activité des catalyseurs.

Il est plus rationnel d'exécuter le processus de la conversion industrielle du méthane en deux stades: d'abord convertir totalement CH_4 jusqu'à CO, et ensuite, à une température plus basse (~500 °C), CO jusqu'à CO_2.

Supposons que l'on puisse convertir à 90 % au deuxième stade le CO qui se forme au premier stade. Alors la teneur en méthane qui n'a pas réagi au premier stade et qui est resté après la condensation de la vapeur d'eau, l'élimination de CO_2 et des résidus de CO, sera définie par l'expression

$$[n'_{CH_4}/(n''_{CH_4} + n'_{H_2} + 0{,}9n'_{CO})]\cdot 100\ \%$$

Les résultats des calculs d'après cette équation sont représentés sur la figure 191 (lignes continues); ils montrent qu'il faut procéder à la conversion de haute température dans des conditions industrielles à 800 ou 1000 °C.

Jusque-là, on supposait que le processus de conversion a lieu de façon homogène. Voyons s'il peut avoir lieu de façon hétérogène (avec dégagement de carbone), c'est-à-dire d'après les réactions suivantes:

$$CH_4 = C + 2H_2 \qquad (4)$$

$$2CO = CO_2 + C \qquad (5)$$

$$CO + H_2 = C + H_2O \qquad (6)$$

Si une de ces réactions est possible, les autres aussi doivent se produire, car les équations (4), (5) et (6) n'introduisent qu'un seul nouveau constituant, le carbone. C'est pourquoi pour déterminer la composition du mélange en équilibre dans de nouvelles conditions, les trois équations sont nécessaires. En qualité de nouvelle équation, pour compléter (1) et (2), on choisit (4). Pour cette réaction l'équation (XIII.3) prend la forme:

$$\Delta G_4 = 4{,}576\,T \lg \frac{P^2_{H_2}}{P_{CH_4}} - 4{,}576\,T \lg (K_P)_4 \qquad \text{(c)}$$

La question de la possibilité du cracking du méthane, et par conséquent des réactions (5) et (6), se réduit à la question du signe de ΔG_4. Cette grandeur

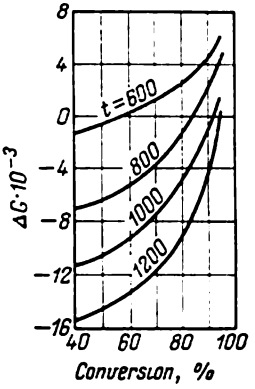


Fig. 192. Changement de la probabilité du dégagement du carbone lors de la conversion du méthane par la vapeur d'eau. (Voir l'exemple 18.)

peut, à P = const, varier selon T, P_{H_2} et P_{CH_4}. En portant dans (c) les valeurs * de ΔG°_4 et les valeurs correspondantes de P_{CH_4} et P_{H_2}, on calcule ΔG_4. On peut faire le calcul de la manière suivante. Le degré de décomposition de CH_4 étant donné, on détermine P_{CH_4} et P_{H_2}. Si l'on désigne la quantité de CO_2 qui s'est formé d'après la réaction (2) par z, on aura

$$(K_P)_2 = \frac{(n_{CO_2} - z)(n_{H_2O} - z)}{z\,(n_{H_2} - z)}$$

d'où

$$z = -[(K_P)_2 n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O}] + \frac{\sqrt{[(K_P)_2\, n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O}]^2 - 4\,\{[(K_P)_2 - 1]\, n_{CO} \cdot n_{H_2O}\}^2}}{2\,[(K_P)_2 - 1]}$$

En introduisant dans cette dernière équation les valeurs de $(K_P)_2$ et les fractions molaires de CO, H_2O et CO_2 (correspondant au degré de décomposition donné de CH_4), on évaluera la quantité de CO_2 qui s'est formé, et par conséquent de H_2 [d'après la réaction (2)]. Ensuite on détermine les valeurs de P_{H_2} et P_{CH_4} (la pression totale est comme auparavant posée égale à 1 atm).

Les résultats du calcul sont donnés par la figure 192. Ils montrent qu'avec la diminution de la teneur en vapeur et la baisse de la température diminue la

* Les valeurs exactes de ΔG°_4 peuvent empruntées à l'énoncé de l'exemple 4, chapitre XIII (page 433).

probabilité d'un dégagement de carbone. Le dégagement de carbone devient impossible même avant que ne s'établisse l'équilibre des réactions (5) et (6). En effet, on peut voir d'après la figure 192 que par exemple à 600 °C le carbone ne peut être dégagé une fois que le méthane aura réagi à 55 %, le taux de transformation équilibré de CH_4 constitue à cette température (voir fig. 190) (33,3 — — 10)·100 : 33,3 = 70 %; à 800 °C on aura respectivement 90 % et (33,3 — — 0,4)·100 : 33,3 = 99 %, etc. C'est pourquoi à toutes les températures et s'il y a l'excédent de vapeur, $\Delta G > 0$, ce qui démontre l'impossibilité de la réaction (4), et par suite des réactions (5) et (6) également.

Le dégagement de carbone n'est possible qu'au début de la réaction, c'est-à-dire avant l'établissement de l'équilibre, et s'il y a une très petite quantité

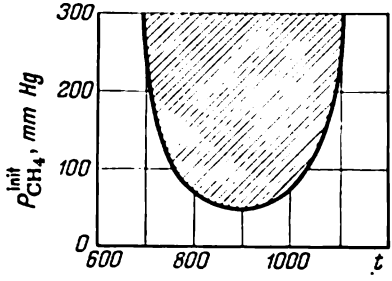


Fig. 193. Influence de la température et de la teneur en méthane du mélange de base sur le dégagement du carbone.
La zone de dégagement du carbone est hachurée. (Voir l'exemple 18.)

initiale de vapeur. Dans les deux cas le premier terme du deuxième membre de (c) est négatif et sa valeur absolue peut être supérieure au deuxième terme, par suite de quoi $\Delta G < 0$.

La complétude pratique de la réaction dépend de la vitesse des processus qui ont lieu. Les expériences ont montré que la décomposition de CH_4 est sensiblement ralentie à mesure que se forme H_2 et qu'il est pratiquement impossible d'atteindre l'équilibre en l'absence d'un catalyseur. Le faux équilibre qui s'établit durant les essais est très différent d'un équilibre véritable.

Bien que la hausse de la température augmente la probabilité et la vitesse de la réaction de dégagement du carbone, elle accélère en même temps la réaction d'interaction de CH_4 avec H_2O, par suite de quoi la concentration de CH_4 baisse et la probabilité et avec cela la vitesse de dégagement du carbone se trouvent amoindries.

La figure 193 montre approximativement la région de dégagement de carbone (lors du chauffage de CH_4 avec H_2O dans le rapport 1 : 2). Cette région doit s'élargir considérablement avec la diminution de la quantité de la vapeur d'eau.

Enfin, outre l'influence de la température et des concentrations, il faut encore prendre en considération la vitesse de gazéification du carbone qui se forme et qui peut se dégager au début de la réaction, quand la concentration du méthane est suffisamment grande.

L'introduction du coke dans le système en qualité de catalyseur peut entraîner le déplacement de la réaction (4) à gauche, et l'équilibre sera déplacé dans un sens défavorable. Pour le calcul de l'équilibre en présence de carbone, il convient de composer un système de six équations (selon le nombre de pressions partielles). Trois de ces équations relient les constantes des équations (1), (2) et (4) aux pressions partielles correspondantes, la quatrième peut être écrite sous la forme

$$P = P_{CH_4} + P_{H_2O} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2}$$

tandis que les deux dernières doivent exprimer la correspondance entre la composition d'équilibre et la composition du mélange avant la conversion (un procédé analogue a été utilisé pour la solution de l'exemple précédent).

Les résultats des calculs représentés sur les figures 190 et 191 (courbes en pointillé) montrent que la présence du carbone diminue considérablement le taux de conversion. Ainsi, à $t = 800$ et avec $[CH_4] : [H_2O] = 1 : 2$, la teneur d'équilibre en CH_4 en présence de C et en l'absence de celui-ci constitue respectivement 3,5 et 0,4 %, à 900 °C 2,0 et 0,04 %. Ces chiffres nous montrent également que bien que là encore la hausse de la température augmente le taux de conversion, ceci se produit bien plus lentement qu'en l'absence de carbone. L'introduction d'un excédent de vapeur a le même effet.

L'action du carbone est due au déplacement à gauche des réactions (4), (5) et (6), qui entraîne une diminution de la teneur en CO_2 et H_2O et une augmentation de la teneur en CH_4 et CO. En présence du coke, on recommande aussi de procéder à la conversion en deux stades. Après avoir effectué des calculs analogues à ceux de la page 539 et après avoir construit un diagramme analogue (voir fig. 191, lignes en pointillé), on trouvera que même à une température élevée (1000 °C et plus), le mélange en équilibre contiendra jusqu'à 1 % de CH_4. La baisse de la teneur en CH_4 ne peut être réalisée qu'avec une hausse importante de la température, car l'introduction d'un grand excédent de vapeur n'exerce presque aucune influence. C'est pourquoi si la production du méthane a pour but principal l'obtention de l'hydrogène pur (par exemple, pour la synthèse de l'ammoniac), on ne pourra pas procéder à la conversion avec du charbon. Si le méthane est converti à d'autres fins [par exemple, pour obtenir des mélanges pour la synthèse organique (obtention des alcools, de la synthine, etc.), on pourra effectuer la conversion avec du coke rouge.

Du point de vue énergétique la variante de conversion de haute température ($t = 900$) est plus rationnelle que celle de basse température ($t = 700$). Ainsi, un calcul effectué pour le gaz naturel (90 % de CH_4, 5 % de CO_2 et 5 % de H_2) montre que la dépense de chaleur lors de la conversion de basse température est de 30 % supérieure à la dépense de chaleur lors de la conversion de haute température.

§ 5. LES SOURCES D'ERREURS LORS DU CALCUL DE L'ÉQUILIBRE

1. Erreurs dues à l'inexactitude des données expérimentales

De grandes erreurs peuvent être dues aux conditions non isothermiques au cours de la mesure de l'équilibre, ainsi qu'au déplacement de l'équilibre par suite d'une évacuation insuffisamment rapide du mélange en équilibre de la zone de réaction de haute température (dans le but de freiner l'équilibre).

L'erreur dans les valeurs de K_a peut être également importante dans les cas où les conditions de l'expérience ne favorisent pas la mesure de l'équilibre. Ainsi donc, si la réaction est fortement déplacée dans un sens, c'est-à-dire si la constante d'équilibre est très grande, ou si au contraire elle est très petite, la détermination analytique des concentrations équilibrées des substances de base (dans le premier cas) et finales (dans le second) devient assez difficile et manque de précision, et les constantes d'équilibre calculées d'après les concentrations ne sont guère exactes.

Une réaction se déroulant à une vitesse assez petite, quand il est pratiquement impossible d'atteindre un équilibre, peut être une source d'erreurs. Si pour l'accélération de la réaction on introduit un catalyseur, de nouvelles erreurs dues à la surchauffe éventuelle du catalyseur, au déroulement de la réaction en dehors de la zone de son action et à la différence dans la vitesse de diffusion peu-

vent surgir, ce qui exerce une influence sur la composition du mélange qui se forme. D'autre part, une réaction qui se produit à une très grande vitesse entraîne des difficultés sérieuses dans l'analyse de l'équilibre du mélange. En outre, la réaction étudiée peut ne pas aboutir à un état d'équilibre. L'invariabilité de la composition du mélange qui sort de la zone de réaction avec le changement de la vitesse volumétrique sert généralement de critère pour l'obtention de l'équilibre. Toutefois, on connaît des cas où la diminution de la vitesse volumétrique n'entraîne aucune modification de la composition du système malgré l'absence d'équilibre. Dans ces cas, il faudra réaliser la réaction de deux côtés si c'est possible.

Des erreurs peuvent surgir si l'on ne tient pas compte de l'influence de la pression élevée (par exemple, lorsqu'on détermine la constante d'équilibre en mesurant la densité du mélange gazeux en équilibre), de l'influence du degré de finesse, etc.

L'inexactitude des valeurs de ΔH entraîne en règle générale de plus grandes erreurs que l'erreur des valeurs de S, même si les entropies sont évaluées par calcul.

Des valeurs inexactes de ΔH_{comb}, surtout dans les réactions d'isomérisation (voir chapitre III, division 1), aboutissent à de grandes erreurs. Ainsi, tant qu'on ne disposait pas de données relativement exactes concernant la chaleur de combustion du méthanol, les divergences entre les valeurs de la constante d'équilibre calculées et évaluées à partir de l'expérience pour la réaction $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (g) étaient considérables. Le calcul montre qu'il suffit de prendre ΔH_{comb} de l'éthylène seulement de 1 % supérieur à la valeur la plus certaine de cette grandeur, pour que $(K_a)_{600}$ pour la réaction $C_2H_4 + H_2O$ (g) $= C_2H_5OH$ (g) varie de 17 fois, et $(K_a)_{300}$ de 300 fois.

L'inexactitude dans les grandeurs ΔC_P est également une source d'erreurs. Lors des processus à basse température l'inexactitude dans C_P et ΔC_P n'entraîne pas de grandes erreurs dans ΔG°, mais à des températures élevées (par exemple, au cours du calcul des processus métallurgiques, et surtout des processus de combustion), on peut obtenir des résultats peu satisfaisants.

La fiabilité des résultats du calcul indirect de K_a ou ΔG° (voir page 448) dépend de l'exactitude avec laquelle ces grandeurs peuvent être déterminées dans les réactions utilisées pour le calcul. C'est pourquoi, quand la grandeur recherchée n'est pas importante, l'erreur peut être assez considérable, surtout si les erreurs isolées sont de même signe.

Au cours du calcul de l'équilibre à partir des données obtenues lors de la réalisation de la réaction dans une pile galvanique, il convient d'insister sur la précision de la mesure de la f.é.m., car une erreur insignifiante peut aboutir à une erreur dans ΔH°, qui dépasse l'erreur possible de la plupart des données calorimétriques [voir l'équation (XIII.2)].

2. Erreurs liées à l'interprétation des données expérimentales

Des erreurs peuvent surgir lorsqu'on a recours à une équation qui n'est pas exacte dans les conditions de l'expérience, par exemple (XIV.8) pour les solutions réelles ou (XIV.7) pour les réactions gazeuses à des pressions élevées. Un calcul erroné de l'équilibre de gaz à une pression élevée d'après (XIV.7) peut exercer une influence, par exemple, sur le diagramme $\lg K_P = \varphi(T^{-1})$, sur lequel, même dans un intervalle de température relativement petit, en dépit de la constance de ΔH°, les points peuvent se disposer de façon curviligne. Il est vrai que le cas contraire n'est pas exclu, quand la ligne $\lg K = \varphi(1/T)$ est droite en raison de la compensation des variations de K_P avec P et de ΔH° avec T.

C'est pourquoi, avant de choisir telle ou telle équation approchée, il est indispensable d'évaluer la grandeur de l'erreur notoirement introduite en la

comparant avec la fiabilité des données de départ et avec l'exactitude exigée des résultats des calculs.

Si le calcul de K_a d'après la figure 163 se fait par extrapolation, seules les valeurs de K_a situées au voisinage immédiat des valeurs expérimentales seront fiables. Ceci s'explique aussi par la courbure éventuelle des lignes $\lg K = \varphi(T^{-1})$ à la suite de la variation de ΔH° avec T, et par le fait que l'on peut

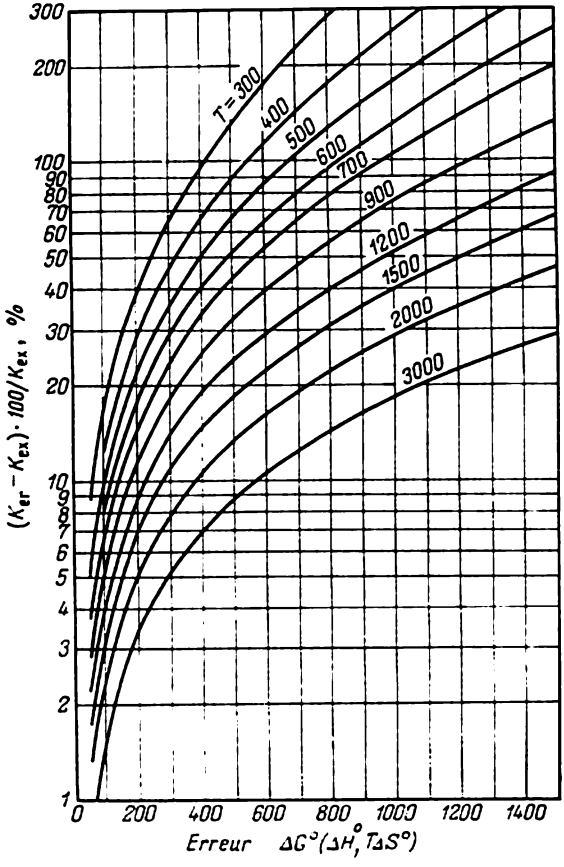


Fig. 194. Relation entre l'erreur dans les valeurs de la constante d'équilibre et de ΔG° (ΔH°, $T\Delta S^\circ$).

observer une cassure de la droite, car dans un certain intervalle de température relativement étroit une réaction peut être remplacée par une autre, ce qui provoquera une variation de ΔH°. C'est pourquoi l'extrapolation dans un large intervalle de température n'est pas fiable. Les données expérimentales portées sur le diagramme $\lg K_a = \varphi(T^{-1})$ peuvent aussi donner une courbure dans un intervalle de température relativement insignifiant, ce qui a plusieurs causes: ou bien c'est l'effet thermique de la réaction qui est petit et pour cette raison sa variation relative sera grande, ou bien les grandeurs portées sur le diagramme

ne correspondent pas à l'état d'équilibre. Bien qu'en tenant compte de ΔH° en fonction de T on obtienne une expression exacte de $K_a = \varphi(T)$, cette complication dans le cas d'un intervalle de température insignifiant est superflue: la différence entre les valeurs des constantes d'équilibre calculées d'après l'équation exacte et l'équation approchée est généralement inférieure à l'erreur du mesurage calorimétrique de ΔH°.

La diminution de l'intervalle de température permet de négliger la variation de ΔH° en fonction de T, mais il ne faut pas choisir des intervalles très petits: lorsque $T_2 - T_1$ est très petit, il peut arriver que la différence des valeurs $(K_a)_{T_1}$ et $(K_a)_{T_2}$ soit du même ordre ou même supérieure à l'erreur dans la détermination de la constante d'équilibre. On recommande donc de prendre un intervalle de température qui ne soit pas inférieur à 20°. L'intervalle maximal admissible dans chaque cas concret dépend du degré de variation de ΔH° avec T.

Le calcul de l'équilibre même d'après les équations exactes (XIII.20) et (XIII.21) peut aboutir à une grande erreur, si I est calculé d'après une valeur de $(K_a)_T$: cette dernière grandeur erronée entraîne que l'équation de calcul à des températures se distinguant considérablement de T peut s'avérer inexacte. Ceci est particulièrement probable quand I est très grand (d'ailleurs même si I est petit, on ne pourra pas toujours obtenir de bons résultats, car alors le produit IT perd l'action « tampon » qu'il a dans certains cas). C'est pourquoi lorsqu'on a plusieurs valeurs de K_a à différentes températures, il est plus rationnel de rechercher la valeur moyenne de T ou bien de procéder au calcul à l'aide de la fonction Σ, qui est présenté à la page 437 [équation (XIII.22)].

En ce qui concerne la constante ΔH_0°, il faut, si possible, la calculer d'après les données d'équilibre. En l'absence des grandeurs nécessaires, il est souvent indispensable de considérer que $\Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ = \Delta H_0^\circ$ $(\Delta C_P = 0)$, c'est-à-dire de mettre en jeu (XIII.11, 12, 15); toutefois pour les solutions où ΔH° est lié à la chaleur molaire partielle de dissolution et de dilution (le plus souvent inconnue), ΔC_P peut différer grandement de zéro. La mise en jeu des différentes équations $C_P = \varphi(T)$ dans les équations $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ et $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ en cas de leur utilisation simultanée peut aussi entraîner de grandes erreurs.

L'exactitude inégale des différentes grandeurs faisant partie des équations de calcul étant insurmontable, on pourra considérer que l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ est suffisamment sûre dans les cas suivants: 1) si elle a été obtenue à partir des valeurs expérimentales authentiques de K_a et ΔH; 2) si la constante ΔH_0° a des grandes valeurs; 3) si ΔG° a le même signe que la constante d'intégration I, et 4) si ΔC_P est minimal lors de la réaction.

Pour évaluer l'erreur de ΔG° due à l'inexactitude de la constante d'équilibre, on pourra mettre en jeu la figure 194 où l'on peut voir que même si K_a est peu exact, l'erreur dans ΔG° se trouve, dans un grand nombre de cas, dans les limites de l'erreur des effets thermiques (approximativement égale à $\pm 0{,}5$ ou 1 kcal). Ainsi donc, l'erreur dans K_a même de 100 % donne à $T = 400$ une erreur dans ΔG° de 560 cal en tout.

§ 6. DEGRÉS THÉORIQUE ET PRATIQUE DE L'ÉVOLUTION DE LA RÉACTION

Tout le matériel exposé se rapportait aux systèmes d'équilibre. C'est pourquoi il s'agissait partout du degré de transformation maximal possible. Toutefois, dans les conditions pratiques de la réaction on parvient rarement jusqu'à l'équilibre et le degré d'évolution de la réaction dépend d'un grand nombre de facteurs; il dépend en premier lieu de la vitesse du processus, dont le rôle est particulièrement grand lors de l'évolution simultanée ou successive d'une série de réactions. Par conséquent en négligeant la cinétique du

processus on s'expose à de grandes erreurs et en même temps on sous-estime involontairement le rôle de la thermodynamique dans la solution des problèmes pratiques. Il ne faut pas, par exemple, utiliser les valeurs calculées des constantes d'équilibre pour rendre compte des rendements dans les processus complexes, sans prendre en considération le fait que le rendement plus ou moins grand en tel ou tel produit peut être dû non seulement aux valeurs de K_a, mais à la vitesse des processus. (Voir l'exemple 18.)

Dans un certain nombre de cas, il ne se forme pas en résultat de la réaction les produits qui auraient dû être obtenus à la température, à la pression et à la concentration données. Au lieu de la réaction attendue, c'est une autre réaction qui a lieu, bien que les conditions pour elle soient défavorables. Ceci peut provenir du fait que la première réaction a, dans les conditions considérées, une vitesse insignifiante, alors que la seconde se déroule très vite. Il est évident que dans ces cas, l'augmentation de la durée du processus aboutira au changement de composition du mélange.

Le degré pratique de l'évolution de la réaction dépendant de la durée du processus, tous les facteurs qui augmentent la vitesse de la réaction augmentent en même temps le taux de transformation dans un intervalle de temps quelconque, insuffisant pour l'établissement de l'équilibre. La température, la pression et la concentration des réactifs sont les facteurs généraux qui exercent leur influence aussi bien sur la cinétique que sur la statique des processus. Ainsi, si lors de la hausse de la température K_a diminue, tandis que la vitesse de la réaction s'accroît, on ne pourra pas prédire, sans calculer les vitesses, l'action sommaire du changement de température sur le degré pratique de l'évolution de la réaction. En présence d'un catalyseur, le passage à un régime à haute température devient possible ; en même temps, les autres conditions étant égales, on peut maintenir dans la zone de réaction une température d'autant plus haute que le catalyseur est actif (évidemment, à condition que la hausse de température n'entraîne pas une diminution de son activité). A l'interaction du catalyseur avec les réactifs doit du reste correspondre une valeur moins négative de ΔG que dans le processus catalysé.

La hausse de pression peut également aboutir à des résultats opposés. Avec la hausse de pression la concentration devient plus grande, c'est pourquoi dans la plupart des cas la vitesse de la réaction augmente, mais si le processus se déroule avec une augmentation de volume, on ignore quel sera le résultat global. Dans ces cas il convient de choisir un certain optimum de pression. La dilution par un gaz inerte peut également aboutir à différents résultats.

Outre les facteurs cités, il faudra lors du choix définitif du régime du processus tenir compte d'autres facteurs, par exemple, de la teneur dans le système des poisons empoisonnant les catalyseurs, de la stabilité thermique de ces derniers, etc.

CHAPITRE XV

PRINCIPES DU CALCUL QUANTIQUE STATISTIQUE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES ET DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE D'APRÈS LES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES

§ 1. INTRODUCTION

La thermodynamique statistique, qui est issue de la théorie cinétique des corps, permet d'évaluer directement à partir des propriétés des molécules, établies grâce à des recherches spectroscopiques, et ceci pour de nombreux corps, les valeurs absolues des propriétés thermodynamiques et de calculer l'équilibre sans avoir recours aux mesurages calorimétriques aux basses températures exigeant une grande dépense de travail et d'argent. En outre les résultats sont parfois plus exacts que ceux qui ont été obtenus par d'autres méthodes, notamment par le calcul d'après la troisième loi de la thermodynamique.

Les équations de la thermodynamique statistique peuvent s'appliquer aux gaz parfaits, c'est-à-dire aux conditions où $P \to 0$; pour souligner ceci on désignera toutes les grandeurs par l'indice °. En utilisant ces équations pour les hautes pressions, il est indispensable de procéder aux différents calculs [par exemple, pour la capacité calorifique d'après l'équation (VI.56), pour l'enthalpie d'après (VI.57), pour l'entropie d'après (XIII.52)].

L'énergie sommaire des molécules d'un corps gazeux peut être divisée en énergie de translation et énergie intramoléculaire. Cette dernière se compose de l'énergie de rotation (rotation de la molécule autour du centre de gravité), de l'énergie de vibration (énergie de vibration des atomes et des groupes d'atomes dans la molécule), de l'énergie électronique (énergie d'excitation électronique), de l'énergie des spins nucléaires (énergie d'orientation des moments magnétiques) des atomes dans le champ électromagnétique de la molécule et enfin de l'« énergie nulle » (énergie à $T = 0$, constituée par l'énergie de liaison chimique et l'énergie de vibration au point zéro).

Si l'énergie du corps est connue à différentes températures, on pourra estimer les autres propriétés thermodynamiques. En réalité, conformément aux équations (III.9), (IV.20), (II.10) et (VI.7) on

aura :

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V$$

$$S = \int (\partial U/\partial T)_V \, d \ln T$$

$$H = U + RT$$

Mais pour la définition des propriétés thermodynamiques du corps, il faudra, outre les niveaux énergétiques des molécules, connus de la spectroscopie, connaître la distribution des molécules selon ces niveaux ; ceci est rendu possible par la mécanique quantique.

Si deux niveaux énergétiques (termes d'état énergétique) sont caractérisés par les énergies ε et ε', le nombre de molécules du gaz parfait n et n' ayant ces énergies est défini par la *loi de distribution de Maxwell-Boltzmann*

$$n' = ne^{-(\varepsilon' - \varepsilon)/kT} \qquad \text{(XV.1)}$$

Supposons que le nombre de molécules ayant une énergie minimale, c'est-à-dire se trouvant au niveau énergétique inférieur (non excité) (posons le « nul »), est égal à n_0, alors conformément à l'equation (XV.1) le nombre de molécules au i-ème niveau sera $n_i = n_0 \exp(-\varepsilon_i/kT)$, où ε_i est l'excédent d'énergie par rapport à l'énergie au point zéro.

De (XV.1) il découle que : 1) l'état donné est d'autant plus probable que son niveau d'énergie est inférieur ; 2) à $T \to 0$ toutes les molécules passent à un niveau énergétique inférieur ; 3) avec l'élévation de température la probabilité de niveaux d'énergie élevés augmente ; 4) à des températures très hautes, quand $T \gg (\varepsilon' - \varepsilon)/k$, la distribution se rapproche de la distribution uniforme.

Selon la fréquence du rayonnement absorbé la molécule peut être excitée de différentes manières. En même temps, le caractère des phénomènes observés, qui ressort de l'analyse du spectre, dépend de la quantité d'énergies appliquées.

L'énergie d'excitation des différents degrés de liberté est variée : si pour l'excitation des degrés de liberté de translation il faut avoir une dépense d'énergie de l'ordre de 10^{-21} cal/mole, pour les degrés de liberté de rotation on aura besoin e 10^1 à 10^2 cal/mole, pour ceux de vibration de 10^3 à 10^5 cal/mole et pour ceux électroniques de 10^8 cal/mole. C'est pourquoi à des températures ordinaires, les degrés de liberté de translation et de rotation sont totalement excités, les degrés de liberté de vibration ne sont excités qu'à des températures élevées, tandis que l'excitation des niveaux électroniques exige de très hautes températures.

Certains états ont des énergies si voisines qu'il est pratiquement impossible de les distinguer (ceci est valable pour n'importe quelle température, excepté les températures très basses). C'est pourquoi

il est rationnel de les réunir, leur attribuant le *poids statistique* g_i égal au nombre de tous les états isolés inclus, et de considérer que la grandeur g_i est égale au nombre de sous-niveaux en lesquels le niveau d'énergie intramoléculaire ε_i considéré est désintégré, c'est-à-dire que l'on peut la considérer comme l'état multiplet (« dégénérescence ») du niveau énergétique donné, qui apparaît à la suite des facteurs de perturbation quelconques (par exemple, de l'action de molécules voisines). Le poids statistique est donc le nombre des états quantiques possibles, ayant une énergie identique ou presque identique ; on peut le considérer comme la probabilité w de l'état d'énergie ε_i.

En négligeant la différence insignifiante entre les énergies des sous-niveaux, c'est-à-dire en considérant que pour elles les termes $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ coïncident pratiquement, on trouvera que le nombre de molécules se trouvant à l'état énergétique considéré est égal à $g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$. Le nombre de molécules à tous les niveaux devant être égal à leur nombre total, on aura pour une mole

$$N_A = \sum n_i g_i = g_0 n_0 + g_1 n_0 \exp(-\varepsilon_1/kT) + g_2 n_0 \exp(-\varepsilon_2/kT) + \\ + g_3 n_0 \exp(-\varepsilon_3/kT) + \ldots \qquad \text{(XV.2)}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

La grandeur

$$Q \equiv \sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) \qquad \text{(XV.3)}$$

caractérisant la distribution des molécules par niveaux énergétiques est appelée *somme des états* (ou *fonction de partition*). Elle sert de base à la méthode de calcul exposée ; plus bas on montrera que le calcul des propriétés thermodynamiques se réduit à la recherche de Q et de ses dérivées par rapport à la température.

Pour le calcul de Q, il faut connaître les niveaux d'énergie et les poids statistiques, qui sont définis par les résultats des récherches spectroscopiques et la structure des molécules. C'est pourquoi il faut avant tout effectuer des observations spectroscopiques, ensuite adopter le modèle mécanique quantique de la molécule, dépouiller les données spectroscopiques conformément au modèle adopté et enfin estimer la distribution de l'énergie par niveaux.

Pour le calcul exact, il faut étudier soigneusement le spectre du corps (aussi bien le spectre de la diffusion Raman que le spectre infrarouge), interpréter en détail et de façon univoque toutes les lignes du spectre, les répartir en séries ; trouver les formules pour le calcul des fréquences de vibration, et enfin, problème très difficile qu'on résout à l'aide des méthodes de la mécanique statistique, découvrir les poids statistiques des niveaux. En outre, il est indispensable de tenir compte de l'influence réciproque des différents niveaux énergétiques.

Pour les molécules monoatomiques et la plus grande partie des molécules biatomiques, le calcul exact se fait sans difficultés. Pour les molécules polyatomiques (même triatomiques) on ne peut le plus souvent qu'effectuer un calcul approché, bien qu'il existe des tableaux spéciaux facilitant considérablement certains calculs. La méthode approchée du calcul donne dans un grand nombre de cas des résultats qui ne diffèrent pratiquement pas des résultats exacts.

Nous nous bornerons à un bref exposé de la méthode approchée, et nous considérerons que les données concernant la structure moléculaire sont connues. Supposons également qu'il y a un spectre du corps et qu'on a adopté un modèle mécanique quantique de la molécule, conformément auquel on est parvenu à déchiffrer le spectre, et que les niveaux énergétiques sont indiqués.

Pour la plupart des molécules, à partir de $T \approx 50$ et jusqu'à ≈ 5000 K, on pourra considérer que

$$Q = Q_{\text{tr}} Q_{\text{int}} = Q_{\text{tr}} Q_{\text{rot-vibr}} Q_{\text{él}} Q_{\text{nucl}} \qquad \text{(XV.4)}$$

c'est-à-dire que l'influence réciproque des sommes des états de rotation-vibration, électroniques et nucléaires (effet du spin nucléaire) n'est pas grande. En plus, comme il est difficile de tenir compte de l'influence réciproque des rotations et des vibrations (surtout, de l'influence des vibrations sur les moments d'inertie des molécules), on considérera que cette influence est insignifiante, ce qui entraîne généralement une petite erreur. Par conséquent, on posera que

$$Q = Q_{\text{tr}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vibr}} Q_{\text{él}} Q_{\text{nucl}} \qquad \text{(XV.5)}$$

La forme des équations (XV.4) et (XV.5) est définie par le caractère exponentiel de la fonction Q [voir l'équation (XV.3)] : à la multiplication des sommes des états correspond l'addition des énergies. De cette manière, conformément à (XV.5) on adopte l'additivité de l'énergie :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{tr}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{vibr}} + \varepsilon_{\text{él}} + \varepsilon_{\text{nucl}} + \varepsilon_0$$

Enfin, l'addition terme à terme de la fonction Q par différents degrés de liberté est remplacée par l'intégration pour simplifier. En ce qui concerne les autres simplifications, nous les mentionnerons dans chaque cas particulier.

Etant donné l'indépendance réciproque adoptée de Q_i, on effectue les calculs pour chaque degré de liberté séparément. Il est également évident qu'en additionnant les valeurs des propriétés thermodynamiques respectives calculées d'après les grandeurs Q_i, on obtiendra la propriété envisagée du gaz en entier.

§ 2. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES GAZ LIÉES AUX DEGRÉS DE LIBERTÉ DE TRANSLATION

La division de l'énergie en énergie due au mouvement de translation et en énergie due au mouvement intramoléculaire est commode, premièrement, parce que la variation d'entropie, d'énergies de Gibbs et de Helmholtz du gaz parfait avec la variation de pression est liée uniquement au mouvement de translation; deuxièmement, pour un gaz polyatomique quelconque, les propriétés thermodynamiques correspondant aux degrés de liberté de translation sont égales aux propriétés thermodynamiques d'un gaz monoatomique. En particulier, pour un gaz quelconque l'énergie du mouvement de translation U°_{tr} est égale à la valeur totale de U° d'un gaz monoatomique, pour lequel conformément aux trois degrés de liberté

$$U^\circ_{tr} = {}^3/_2 RT = 2{,}981T \qquad \text{(XV.6)}$$

Alors on aura :

d'après (III.9)

$$(C^\circ_V)_{tr} = \partial U^\circ_{tr}/\partial T = {}^3/_2 R = 2{,}981 \qquad \text{(XV.7)}$$

d'après (II.10)

$$H^\circ_{tr} = U^\circ_{tr} + PV = {}^3/_2 RT + RT = 4{,}968T \qquad \text{(XV.8)}$$

d'après (III.10)

$$(C^\circ_P)_{tr} = \partial H^\circ_{tr}/\partial T = {}^5/_2 R = 4{,}968 \qquad \text{(XV.9)}$$

Si les molécules se trouvent au niveau électronique inférieur et s'il n'y a pas de spin nucléaire, l'entropie du gaz monoatomique est exprimée par l'équation

$$S_{tr} = R\left[\ln \frac{(2\pi kMT)^{3/2}\, e^{5/2} V}{h^3 N}\right] \qquad \text{(XV.10)}$$

déduite par la méthode statistique. De cette équation il découle que

$$S_{tr} = {}^3/_2 R \ln M + {}^5/_2 R \ln T - R \ln P + {}^5/_2 R - 7{,}282 =$$
$$= 6{,}8635 \lg M + 11{,}4391 \lg T - 4{,}5756 \lg P - 2{,}313 \qquad \text{(XV.11)}$$

d'où

$$S^\circ_{tr} = 6{,}8635 \lg M + 11{,}4391 \lg T - 2{,}313 \qquad \text{(XV.12)}$$

L'exactitude des équations (XV.10 à 12) est confirmée par la comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées des constantes chimiques pour les gaz inertes et les vapeurs de certains métaux (voir *Tableau 16*, page 459), c'est-à-dire des objets dont les propriétés satisfont aux conditions de la déduction de (XV.11).

La liaison entre l'entropie et les constantes chimiques réelles peut être montrée de la manière suivante.

Pour le cas où la vapeur est un gaz parfait monoatomique, l'équation (XIII.37) prendra conformément à (XV.9) la forme:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \frac{1}{R}\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_P^{cd}\,dT + 2{,}303j$$

ou

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \frac{1}{RT}\int_0^T C_P^{cd} -$$

$$-\frac{1}{R}\int_0^T \frac{C_P^{cd}\,dT}{T} + 2{,}303j \qquad \text{(XV.13)}\ *$$

Après avoir déterminé la grandeur ΔH_0° de l'équation

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \frac{5}{2}RT - \int_0^T C_P^{cd}\,dT$$

obtenue conformément à (XV.9), on trouve

$$\ln P = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2}\ln T - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{C_P^{cd}dT}{T} + 2{,}303j$$

ou

$$\frac{\Delta H^\circ}{T} + \int_0^T \frac{C_P^{cd}\,dT}{T} = \frac{5}{2}R\ln T -$$

$$-R\ln P + \frac{5}{2}R + 4{,}5756j \qquad \text{(XV.14)}$$

Dans toutes les équations ΔH° est la chaleur de vaporisation de 1 mole de la phase condensée. Conformément aux équations (IV.8) et (XIII.49) le premier membre de (XV.14) représente l'entropie de la vapeur en équilibre avec le corps solide à la température T. Considérant comme auparavant la vapeur comme un gaz parfait, on aura (voir par exemple l'équation (b) dans la solution de l'exemple 5, chapitre VI, page 141):

$$S_T^g = \int \frac{C_T^g\,dT}{T} - R\ln P + S_0 = \frac{5}{2}R\ln T - R\ln P + S_0 \qquad \text{(XV.15)}$$

---

* La modification du terme $\frac{1}{R}\int \frac{dT}{T^2}\int C_P^{cd}\,dT$ résulte de l'intégration par parties; puisque $\int u\,dv = uv - \int v\,du$, on aura après la substitution de $u = \int C_P^{cd}\,dT$ et $dv = \frac{dT}{T^2}$

$$\int \frac{dT}{T^2}\int C_P^{cd}\,dT = -\frac{1}{T}\int C_P^{cd}\,T - \int\left(-\frac{1}{T}\right)C_P^{cd}\,dT$$

où S_0 est l'entropie extrapolée pour le zéro absolu. En égalant les deuxièmes membres des équations (XV.14) et (XV.15), on aura

$$S_0 = {}^5/_2\, R + 4{,}5756j$$

ou

$$j = \frac{S_0 - {}^5/_2\, R}{4{,}5756} \qquad \text{(XV.16)}$$

Pour les molécules polyatomiques (XV.16) conservera sa forme; la différence résidera dans le fait que les grandeurs S_0 et C_P changent.

On calcule généralement l'énergie de Gibbs en la rapportant à la valeur de l'énergie (entropie) au zéro absolu. L'introduction de $G^\circ - U_0^\circ = G^\circ - H_0^\circ$ au lieu de G° (ou de la différence correspondante au lieu de F°) est liée au fait que les constantes U_0° et H_0° restent indéterminées dans les équations (V.5) et (V.19) (elles sont égales entre elles, ainsi qu'aux grandeurs G_0° et F_0°, étant donné leur indépendance de la pression et du volume).

Conformément aux équations (XV.6, 8, 11) et (V.19)

$$(G^\circ - U_0^\circ)_{tr} = (G^\circ - H_0^\circ)_{tr} =$$
$$= -{}^3/_2 RT \ln M - {}^5/_2 RT \ln T + RT \ln P + 5{,}293T \qquad \text{(XV.17)}$$

ou

$$\left(\frac{G^\circ - U_0^\circ}{T}\right)_{tr} = \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{tr} =$$
$$= -6{,}8635 \lg M - 11{,}4391 \lg T + 5{,}293 \qquad \text{(XV.18)}$$

La commodité de la dernière forme d'inscription deviendra évidente par la suite.

Exemple 1. Calculer pour C_2H_4 à $t = 25$ les grandeurs U_{tr}°, $(C_V^\circ)_{tr}$, H_{tr}°, $(C_P^\circ)_{tr}$, S_{tr}° et $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{tr}$.

Solution. En vertu des équations (XV.6, 7, 8, 9, 12, 18) on aura respectivement: $(U^\circ)_{tr} = 2{,}981 \cdot 298{,}2 = 889$, $(C_V^\circ)_{tr} = 2{,}981$, $H_{tr}^\circ = 4{,}968 \cdot 298{,}2 = 1482$

$$(C_P^\circ)_{tr} = 4{,}968,\ S_{tr}^\circ = 6{,}8335 \lg 28{,}052 +$$
$$+ 11{,}4391 \lg 298{,}2 - 2{,}313 = 36{,}021,$$
$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{tr} = -6{,}8635 \lg 28{,}052 -$$
$$- 11{,}4391 \lg 298{,}2 + 5{,}293 = -32{,}361$$

Exemple 2. Calculer la valeur de la constante chimique réelle pour le mercure et comparer avec les résultats de la solution de l'exemple 14, ch. XIII (page 460).

Solution. De (XV.11) il découle que

$$S_0 = {}^3/_2\, R \ln M + {}^5/_2\, R - 7{,}282$$

ou conformément à (XV.16) $j = {}^3/_2 \lg M - 1{,}592$. C'est pourquoi $j_{Hg} = {}^3/_2 \lg 200{,}61 - 1{,}592 = 1{,}862$, ce qui diffère de la valeur expérimentale de 1,7 %.

§ 3. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES GAZ LIÉES AUX DEGRÉS DE LIBERTÉ INTRAMOLÉCULAIRES

L'énergie intramoléculaire, rapportée à sa valeur au zéro absolu U_0°, est égale à la somme des produits de l'énergie interne de certains types de molécules par leur nombre, c'est-à-dire

$$U_{\text{int}}^\circ - U_0^\circ = 0 g_0 n_0 + \varepsilon_1 g_1 n_0 \exp(-\varepsilon_1/kT) + \varepsilon_2 g_2 n_0 \exp(-\varepsilon_2/kT) + \ldots$$
$$\ldots = n_0 \sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) \qquad \text{(XV.19)}$$

(quel que soit l'état envisagé, on l'obient en multipliant l'énergie de chaque molécule par le nombre de molécules à l'état énergétique donné).

En combinant les équations (XV.2), (XV.3) et (XV.19) et en prenant en considération que conformément à (XV.3)

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{kT^2}$$

on obtiendra

$$(U^\circ - U_0^\circ)_{\text{int}} = (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{int}}^* =$$
$$= \frac{N \sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} = \frac{RT^2}{Q_{\text{int}}} \frac{dQ_{\text{int}}}{dT} = RT \frac{d \ln Q_{\text{int}}}{d \ln T} \qquad \text{(XV.20)}$$

A partir de (XV.20) et des relations thermodynamiques générales données plus haut, il est facile de trouver les équations pour le calcul de la part de la capacité calorifique, de l'entropie et de l'énergie de Gibbs, liées aux degrés de liberté intramoléculaires.

Conformément à (III.9)

$$C_V = \frac{1}{T} \frac{dU}{d \ln T}$$

ou

$$C_{\text{int}}^\circ = \frac{N}{kT^2} \left[\frac{\sum \varepsilon_i^2 g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} - \left(\frac{\sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} \right)^2 \right] =$$
$$= R \frac{d \ln Q_{\text{int}}}{d \ln T} + R \frac{d^2 \ln Q_{\text{int}}}{d (\ln T)^2} \qquad \text{(XV.21)}$$

Comme $dS_{\text{int}}^\circ = C_{\text{int}}^\circ d \ln T$, il découle de (XV.21) que

$$dS_{\text{int}}^\circ = R d \ln Q_{\text{int}} + R (d \ln Q_{\text{int}}/d \ln T).$$

---

* $(U^\circ)_{\text{int}} = (H^\circ)_{\text{int}}$ et $C_{\text{int}} = (C_{\text{int}}^\circ)_P = (C_{\text{int}}^\circ)_V$ en vertu de l'indépendance de ces grandeurs par rapport à P et V.

Puisque $(Q_{\text{int}})_0 = g_0$ et $d \ln (Q_{\text{int}})_0/dT = 0$, on obtient en intégrant l'équation trouvée

$$S^\circ_{\text{int}} = R \ln Q_{\text{int}} + R \frac{d \ln Q_{\text{int}}}{d \ln T} + [(S^\circ_0)_{\text{int}} - R \ln g_0]$$

Comme $S^\circ_{T=0} = S^\circ_0$ et $w = g_0$, il découle de l'équation (IV.26) que

$$S^\circ_{\text{int}} = R \ln Q_{\text{int}} + R \frac{d \ln Q_{\text{int}}}{d \ln T} \qquad \text{(XV.22)}$$

Enfin, en accord avec (XV.20) on aura

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right)_{\text{int}} = \left(\frac{F^\circ - H^\circ_0}{T}\right)_{\text{int}} = -R \ln Q_{\text{int}} \qquad \text{(XV.23)}$$

La combinaison respective des équations (XV.6 à 9, 12, 18) avec les équations (XV.20 à 23) donne la valeur sommaire des grandeurs thermodynamiques.

On peut voir en se référant aux équations citées ci-dessus que le calcul de l'énergie de Gibbs est bien plus facile que le calcul des autres fonctions : il est plus aisé de calculer Q que la dérivée dQ/dT entrant dans les expressions pour l'énergie, l'enthalpie et l'entropie, et à plus forte raison que la dérivée seconde entrant dans l'équation pour les capacités calorifiques. Lors du calcul exact, quand on procède à la sommation de Q et de ses dérivées par rapport à T, le calcul de Q n'est pas compliqué, mais le calcul de $d \ln Q/d \ln T$, et surtout de $d^2 \ln Q/d (\ln T)^2$, est fort long, car les termes de la somme ne deviennent pas évanescents d'une manière si rapide.

L'application des équations (XV.20 à 23) aux différents degrés de liberté intramoléculaires permet de calculer le nombre à additionner du paramètre, qui correspond au degré de liberté ensivagé. Il faut pour ceci connaître Q_{rot}, Q_{vibr}, etc. C'est pourquoi, procédons au calcul des composantes de Q_{int}*.

1. Somme des états de rotation

Supposons que la molécule est un rotateur rigide, c'est-à-dire que ses dimensions ne changent pas. Pour une molécule biatomique, qui possède deux moments d'inertie égaux, on aura en vertu de la mécanique quantique

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} r (r+1) \qquad \text{(XV.24)}$$

où r est le nombre quantique de rotation, I le moment d'inertie par rapport à deux axes perpendiculaires passant par le centre de gravité de la molécule perpendiculairement à son axe.

* Les formules servant au calcul des propriétés liées au mouvement de translation (§ 2) peuvent être trouvées de la même façon que les équations (XV.20 à 23), si l'on met en jeu l'équation $Q_{\text{tr}} = (2\pi MkT)^{3/2} eV/h^3 N^{5/2}$.

Les grandeurs r prennent les valeurs 0, 1, 2... et sont définies par le moment d'inertie angulaire à différents états de rotation.

Le moment d'inertie pour les molécules biatomiques est égal à ml^2, où $m = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ et l est la distance d'équilibre interatomique. Le moment d'inertie est déterminé soit par radioscopie, soit à partir des données spectroscopiques, selon la disposition des lignes rotationnelles dans le spectre infrarouge des molécules.

Le poids statistique du niveau rotationnel donné est

$$g_{\text{rot}} = 2r + 1 \tag{XV.25}$$

C'est pourquoi conformément à (XV.3)

$$Q_{\text{rot}} = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r+1) \exp\left(-\frac{h^2 r(r+1)}{8\pi^2 IkT}\right) = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r+1) \exp\left[-ar(r+1)\right] \tag{XV.26}$$

où pour abréger on a introduit

$$a = \frac{h^2}{8\pi^2 IkT} \tag{XV.27}$$

Aux températures élevées a est petit, et la sommation peut être remplacée par l'intégration. Alors (XV.26) prendra la forme:

$$Q_{\text{rot}} \approx \int_0^\infty (2r+1) \exp\left[-ar(r+1)\right] dr \approx \frac{1}{a} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I \tag{XV.28}$$

Cette expression est valable seulement pour les molécules biatomiques asymétriques (par exemple, pour CO, HCl). Pour les molécules symétriques à deux, à trois et à plus grand nombre d'atomes, il faut tenir compte de la symétrie dans la structure, ce qui entraîne l'élimination d'une partie des niveaux énergétiques; c'est pourquoi il faut introduire dans l'équation de calcul en qualité du diviseur le nombre de symétrie σ^*. Ce nombre désigne le nombre de positions indiscernables lors de la rotation de la molécule de 360° et il est déterminé à l'aide du modèle spatial de la molécule. Pour O_2, CO_2, C_2H_2, par exemple, $\sigma^* = 2$; pour la molécule pyramidale (par exemple, $AsCl_3$) $\sigma^* = 3$, car si l'on fait tourner la molécule autour de l'axe passant par le noyau de As et le centre du triangle formé par les noyaux de Cl, sa position spatiale se répétera tous les 120°; pour CH_4 $\sigma^* = 12$, car la rotation autour de chacun des axes d'un tétraèdre donne trois positions qui coïncident, c'est-à-dire que $\sigma^* = 4 \times 3 = 12$.

Les nombres de symétrie de quelques gaz sont donnés dans le *Tableau 26*.

Pour le cas des molécules triatomiques et à un plus grand nombre d'atomes. il faut tenir compte également de la différence dans les

Tableau 26

Nombres de symétrie et moments d'inertie de certains gaz

Gaz	$\sigma^\star$	$I \cdot 10^{40}$	Gaz	$\sigma^\star$	$I \cdot 10^{40}$ *
Br_2	2	342,5	CO_2	2	70,2
Cl_2	2	113,9	COS	1	13,7
F_2	2	27,8	CS_2	2	24,7
H_2	2	0,463	HCN	1	18,7
I_2	2	741,5	H_2O	2	1,784
N_2	2	13,84	H_2S	2	3,63
O_2	2	19,23	N_2O	1	66,1
CO	1	14,43	SO_2	2	42,5
CN	1	14,62	C_2H_2	2	23,51
HBr	1	3,26	NH_3	3	3,22
HCl	1	2,65	PH_3	3	7,97
HF	1	1,35	CCl_4	12	—
HI	1	4,31	CH_4	12	5,30
NO	1	16,51	C_2H_4	4	17,33
OH	1	1,50	C_2H_6	18	14,7

* Moments d'inertie réduits.

valeurs des moments d'inertie autour de trois axes de coordonnées et donc introduire dans l'équation (XV.28) un changement supplémentaire. Alors, en remplaçant comme auparavant la sommation par l'intégration (ici cela entraîne une erreur encore moins grande, car étant donné l'augmentation des dimensions des molécules, les moments d'inertie augmentent et $\sigma^\star$ diminuent respectivement), on aura comme dans le cas de (XV. 28) des équations approchées qui sont réunies dans le *Tableau 27*.

En combinant l'équation pour Q_{rot} avec les équations (XV.20 à 23), on pourra évaluer la part du paramètre thermodynamique qui est dû à la rotation de la molécule. Ainsi donc, on aura

pour les molécules biatomiques et les molécules polyatomiques linéaires

$$(U^\circ - H_0^\circ)_{rot} = (H^\circ - H_0^\circ)_{rot} = RT \qquad \text{(XV.35)}$$

$$(C_V^\circ)_{rot} = (C_P^\circ)_{rot} = R \qquad \text{(XV.36)}$$

$$S_{rot}^\circ = R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma^\star + 177{,}67 \qquad \text{(XV.37)}$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{rot} = -R \ln T - R \ln I + R \ln \sigma^\star + 174{,}308 \qquad \text{(XV.38)*}$$

* On obtient les équations (XV.35 à 38) en combinant (XV.28 à 30) avec (XV.20 à 23), puisqu'il est évident que

$$\ln Q_{rot} = \ln T + \ln I - \ln \sigma^\star + \text{const}$$

$$\frac{d \ln Q_{rot}}{d \ln T} = 1 \text{ et } \frac{d^2 \ln Q_{rot}}{d (\ln T)^2} = 0$$

Tableau 27

Valeurs de Q_{rot} pour différents types de molécules

Type de molécules	Exemples	Q_{rot}	
Symétriques biatomiques	Cl_2, O_2	$\frac{1}{2}\frac{8\pi^2kT}{h^2}I$	(XV.29)
Linéaires polyatomiques (symétrie axiale) $I_A=I_B=I_C$	CO_2, C_2H_2, HCN	$\frac{1}{\sigma^*}\frac{8\pi^2kT}{h^2}I$	(XV.30)*
Non linéaires polyatomiques a) asymétriques $I_A\neq I_B\neq I_C$	CH_3OH, H_2O	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*}\left(\frac{8\pi^2kT}{h^2}\right)^{3/2}(I_AI_BI_C)^{3/2}$	(XV.31)
b) pyramidales (bipyramidales) $I_A=I_B>I_C$	$CHCl_3$, NH_3	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*}\left(\frac{8\pi^2kT}{h^2}\right)^{3/2}I_A\,I_C^{1/2}$	(XV.32)
c) tétraédriques $I_A=I_B=I_C$	CCl_4, CH_4	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*}\left(\frac{8\pi^2kT}{h^2}\right)^{3/2}I^{3/2}$	(XV.33)
Bipyramides symétriques avec rotation libre autour de l'axe C—C $I_A=I_B$, $I_C=I_D$	C_2H_6	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*}\left(\frac{8\pi^2kT}{h^2}\right)I_AI_C$	(XV.34)

* Bien que cette équation coïncide avec (XV.28) écrite pour les molécules symétriques, ici $I=\sum m_i\cdot l_i^2$, où l_i est la distance vectorielle de l'i-ème atome à partir du centre de masse, qui est déterminée à partir de la condition $\sum m_il_i=0$.

pour les molécules polyatomiques non linéaires

$$(U^\circ-H_0^\circ)_{rot}=(H^\circ-H_0^\circ)_{rot}=\tfrac{3}{2}RT \qquad \text{(XV.39)}$$

$$(C_V^\circ)_{rot}=(C_P^\circ)_{rot}=\tfrac{3}{2}R \qquad \text{(XV.40)}$$

$$S_{rot}^\circ=\tfrac{3}{2}R\ln T+\tfrac{1}{2}R\ln(I_AI_BI_C)-R\ln\sigma^*+267{,}54 \qquad \text{(XV.41)}$$

$$[(G^\circ-H_0^\circ)/T]_{rot}=-\tfrac{3}{2}R\ln T-\tfrac{1}{2}R\ln(I_AI_BI_C)+R\ln\sigma^*-264{,}63 \qquad \text{(XV.42)*}$$

* On trouve les équations (XV.39 à 42) en combinant (XV.31) et (XV.20 à 23), puisqu'il est évident que

$$\ln Q_{rot}=\tfrac{3}{2}\ln T+\tfrac{1}{2}\ln(I_AI_BI_C)-\ln\sigma^*+\text{const}$$

$$\frac{d\ln Q_{rot}}{d\ln T}=\frac{3}{2}\ \text{et}\ \frac{d^2\ln Q_{rot}}{d(\ln T)^2}=0$$

Comme on peut le voir d'après les équations (XV.35 à 42), il est difficile de calculer seulement S°_{rot} et $[(G^\circ - H^\circ_0)/T]_{rot}$, car les grandeurs $(U^\circ - H^\circ_0)_{rot}$ et $(C^\circ_P)_{rot}$ ne comprennent pas les moments d'inertie. S'il n'est pas difficile de déterminer les moments d'inertie pour les molécules symétriques, on ne parvient à le faire pour les molécules asymétriques complexes qu'à l'aide de méthodes spéciales (voir par exemple [C26]). Les valeurs des moments d'inertie réduits $I = \sqrt[3]{I_A I_B I_C}$ pour quelques gaz figurent dans le *Tableau 26*.

Rotation interne

Dans les molécules complexes, il convient de tenir compte de la rotation d'un groupe d'atomes par rapport à l'autre (par exemple, du groupe CH_3 autour de la liaison C—C dans l'éthane). La rotation interne peut être non seulement libre, mais aussi freinée, car un champ de forces existe dans la molécule ; ce champ tend à orienter tel ou tel groupe d'atomes dans une certaine position par rapport aux autres groupes. L'énergie nécessaire pour la rotation de ce groupe à partir de la position où la force freinant la rotation est minimale à la position où celle-ci est maximale (la différence s'explique par le changement de distance avec l'angle de rotation) est dite *barrière d'énergie* ou *de potentiel* (*potentiel de freinage*).

Lors d'une rotation interne, la somme des états de rotation est égale au produit Q_{rot} par $Q_{rot.\,int}$. La somme des états de rotation interne est

$$Q_{rot.\,int} = \left(\frac{8\pi^3 kTI}{h\sigma^\star_{rot.\,int}}\right)^{1/2} \qquad \text{(XV.43)}$$

où I est le moment d'inertie réduit de la rotation interne, $\sigma^\star_{rot.\,int}$ le nombre de symétrie de la rotation interne, égal au nombre de positions de l'attraction maximale entre les atomes et les groupes tournants au cours de la rotation de 360°. (Pour C_2H_6, par exemple, $\sigma^\star_{rot.\,int} = 3$, c'est-à-dire qu'en un tour les atomes d'hydrogène d'un groupe CH_3 viennent occuper trois fois la position correspondant à la distance minimale des atomes d'hydrogène d'un autre groupe CH_3.)

En ce qui concerne deux groupes tournant relativement à l'un des axes des molécules, I est défini par l'équation

$$I = \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \qquad \text{(XV.44)}$$

où I_A et I_B sont les moments d'inertie des groupes qui tournent autour de cet axe.

Les valeurs $(U^\circ_0 - H^\circ_0)_{rot.\,int}$, $(C^\circ_P)_{rot.\,int}$, $S^\circ_{rot.\,int}$ et $[(G^\circ - H^\circ_0)/T]_{rot.\,int}$ sont déterminées à partir de (XV.43) et (XV.20 à 23).

Les fonctions thermodynamiques pour la rotation freinée sont déterminées à l'aide de tableaux spéciaux. On y trouve (voir par exemple [B41], [C26], [D72]) les valeurs $S^\circ_{\text{rot. int. lib}} - S^\circ_{\text{rot. int. fr}}$ et $C^\circ_{\text{rot. int. fr}}$, etc., présentées comme des fonctions de V/RT et $1/Q_{\text{rot. int}}$ (ou n^2/IV), où V est le potentiel de freinage, n le nombre de maximums du potentiel de freinage en un tour complet ($n = \sigma^\star_{\text{rot. int}}$).

La valeur de la barrière de potentiel, qui empêche la rotation interne, est en général de l'ordre de quelques milliers de calories (par exemple, pour $CH_3—CH_3$ elle est égale à 3150, pour $CH_3—OH$ à 2700 cal/mole); en outre en cas de liaisons doubles et triples il n'y a pratiquement pas de rotation interne et on peut la considérer comme vibration (voir ci-dessous).

La contribution de la propriété thermodynamique respective liée à la rotation interne s'ajoute à la propriété thermodynamique liée à d'autres degrés de liberté. Si la molécule contient plusieurs groupes animés d'une rotation interne, on réalise le calcul pour chacun d'entre eux, et ensuite on additionne les résultats obtenus.

Exemple 3. Calculer pour C_2H_4 à $t = 25$ les grandeurs $(U^\circ - H^\circ_0)_{\text{rot}}$, $(C^\circ_P)_{\text{rot}}$, S°_{rot} et $[(G^\circ - H^\circ_0)/T]_{\text{rot}}$.

Solution. Le calcul est réalisé d'après (XV.39 à 42), alors on obtient $(U^\circ - H^\circ_0)_{\text{rot}} = 889$, $(C^\circ_P)_{\text{rot}} = 2{,}981$. D'après les données du *Tableau 26*

$$S^\circ_{\text{rot}} = {}^3/_2\, R \ln 298{,}2 + {}^1/_2\, R \ln (17{,}33 \cdot 10^{-40})^3 - R \ln 4 + 267{,}54 = 15{,}80$$

$$[(G^\circ - H^\circ_0)/T]_{\text{rot}} = -{}^3/_2\, R \ln 298{,}2 - {}^1/_2\, R \ln (17{,}33 \cdot 10^{-40})^3 + R \ln 4 - 264{,}63 = -12{,}89$$

Exemple 4. A l'aide des données fournies par les tableaux présentés en [D72] calculer les valeurs des fonctions thermodynamiques liées à la rotation interne freinée pour CH_3OH à $t = 25$, si $I_{CH} = 5{,}203 \cdot 10^{-40}$, $I_{OH} = 1{,}344 \cdot 10^{-40}$, $\sigma^\star_{\text{rot.int}} = 3$ et $V = 2700$ cal/mole.

Solution. D'après (XV.44)

$$I = \frac{(5{,}203 \cdot 10^{-40})(1{,}344 \cdot 10^{-40})}{5{,}203 \cdot 10^{-40} + 1{,}344 \cdot 10^{-40}} = 1{,}068 \cdot 10^{-40}$$

Pour $T = 298{,}2$, $I = 1{,}068 \cdot 10^{-40}$, $\sigma^\star = 3$ et $V = 2700$

$$\frac{V}{RT} = 4{,}557 \quad \text{et} \quad \frac{10^{-36}(\sigma^\star_{\text{rot.int}})^2}{IV} = \frac{10^{-36} \cdot 3^2}{1{,}068 \cdot 10^{-40} \cdot 2700} = 31{,}2$$

Par interpolation {d'après le tableau 14 ([D72], fasc. 1, 130)}, on évalue $S_{\text{rot.int.lib}} - S_{\text{rot.int.fr}} \approx 0{,}92$; comme $S^\circ_{\text{rot.int.fr}} = S^\circ_{\text{rot.int.}} - (S^\circ_{\text{rot.int}} - S^\circ_{\text{rot.int.fr}})$, on aura conformément à (XV.22) et (XV.43)

$$S^\circ_{\text{rot. int. fr}} = {}^1/_2\, R + R \ln Q_{\text{rot}} - (S^\circ_{\text{rot. int}} - S^\circ_{\text{rot. int. fr}}) = 1{,}01$$

Ensuite {d'après les tableaux 15 à 17 ([D72], fasc. 1, 130, 131)} on calcule $G^\circ_{\text{rot.int}} - G^\circ_{\text{rot.int.fr}} = 0{,}67$, $H_{0\,\text{rot.int.fr}}/T = 0{,}75$, $(C^\circ_P)_{\text{rot.int.fr}} = 1{,}65$.

2. Somme des états de vibration

On considérera que la molécule est constituée par des oscillateurs harmoniques indépendants.

De la mécanique quantique on sait que

$$\varepsilon_{\text{vibr}} = (\varepsilon_0)_{\text{vibr}} + (\varepsilon_i)_{\text{vibr}} = (v + {}^1/_2)\, h\nu \qquad \text{(XV.45)}$$

où v est le nombre quantique de vibration prenant les valeurs 0, 1, 2..., ; ν la fréquence de vibration*.

Le deuxième terme du second membre de l'équation montre que même à l'état de vibration le plus inférieur ($T = 0$) l'*énergie de vibration au point zéro* ($^1/_2\, h\nu$), qui est généralement comprise dans l'énergie au point zéro U_0°, est conservée.

Pour tous les niveaux de vibration $g_{\text{vibr}} = 1$ pour la plupart des molécules. C'est pourquoi conformément à (XV.3) pour un oscillateur bidimensionnel (molécule biatomique), la somme des états de l'énergie de vibration dépassant l'énergie au point zéro est égale à

$$Q_{\text{vibr}} = \exp\left[-\frac{(0+{}^1/_2)\, h\nu}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{(1+{}^1/_2)\, h\nu}{kT}\right] +$$

$$+\exp\left[-\frac{(2+{}^1/_2)\, h\nu}{kT}\right] + \ldots = \left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu}{kT}\right) + \ldots\right] \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]^{-1}$$

(XV.46)**

où θ est la température caractéristique (voir page 61).

Pour les molécules polyatomiques

$$Q_{\text{vibr}} = [1 - \exp(-h\nu_1/kT)]^{-1}\ [1 - \exp(-h\nu_2/kT)]^{-1} \ldots \qquad \text{(XV.47)}$$

où ν_1, ν_2 sont les fréquences caractéristiques des différentes vibrations dans la molécule considérée.

En combinant (XV.47) avec (XV.20 à 23), on aura

$$(U^\circ - H_0^\circ)_{\text{vibr}} = (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{vibr}} = RT \sum^{i} \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \qquad \text{(XV.48)}$$

$$(C_V^\circ)_{\text{vibr}} = (C_P^\circ)_{\text{vibr}} = R \sum^{i} \frac{e^{\theta/T}\,(\theta/T)^2}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \qquad \text{(XV.49)}^{***}$$

$$S_{\text{vibr}}^\circ = R \sum^{i} \left[\frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - \ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right)\right] \qquad \text{(XV.50)}$$

---

* En cas d'anharmonicité (très hautes températures) cette équation prendra la forme :

$$\varepsilon_{\text{vibr}} = (v + {}^1/_2)\, h\nu - (v + {}^1/_2)\, \chi h\nu - \ldots$$

où χ est le coefficient d'anharmonicité.

** Pour $x \ll 1$, $1 + x + x_2 + \ldots = 1/(1 - x)$.

*** Pour $i = 3$, l'équation (XV.49) coïncide avec (III.12).

et

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{vibr}} = R \sum_i \ln(1 - n^{-\theta/T}) \qquad \text{(XV.51)*}$$

La sommation pour les molécules linéaires polyatomiques s'étend à $3m - 5$ vibrations, pour les molécules non linéaires polyatomiques à $3m - 6$ vibrations, où m est le nombre d'atomes dans la molécule. Généralement les fréquences de vibration ν sont remplacées, pour plus de commodité, par les *nombres d'ondes* (grandeurs inverses à la longueur d'onde). Etant donné que $\theta = h\nu/k = (hc/k)\ (1/\lambda)$, pour la conversion on se sert du facteur

$$\frac{hc}{k} = \frac{(6{,}626176 \cdot 10^{-27}) \cdot (2{,}99776 \cdot 10^{10})}{1{,}380662 \cdot 10^{-16}} = 1{,}4374 \text{ cm} \cdot \text{K}$$

où c est la vitesse de la lumière.

Le calcul est rendu plus facile par la présence de tableaux où sont présentées les propriétés liées aux degrés de liberté de vibration (voir par exemple l'*Appendice 4*, où figurent les valeurs des propriétés se rapportant à un degré de liberté).

En cas de rotations internes, le nombre de cofacteurs dans (XV.47) diminue de n, où n est le nombre de rotations libres ou freinées (ou bien le nombre des vibrations de rotation) des groupes séparés de molécules. Le deuxième membre des équations (XV.48 à 51) changera respectivement.

Pour rendre compte de l'anharmonicité des vibrations et de l'influence des vibrations sur les niveaux rotationnels, on a proposé des équations correspondantes et calculé des corrections pour (XV.46). Des tableaux permettant de calculer directement

$$C^\circ_{\text{vibr-rot}},\ S^\circ_{\text{vibr-rot}} \text{ et } \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{\text{vibr-rot}}$$

ont aussi été élaborés.

Dans ces tableaux (voir par exemple [D72]), les différentes grandeurs sont données comme des fonctions de θ/T et du coefficient d'anharmonicité χ.

Exemple 5. Evaluer pour C_2H_4 à $t = 25$ la grandeur S°_{vibr} à l'aide des valeurs de θ données ci-dessous.

Solution. Le calcul de $\sum (S^\circ_{\text{vibr}})_{298}$ peut être effectué soit d'après (XV.50), soit à l'aide des données de l'*Appendice 6*. Pour la réduction des calculs, on choisira le deuxième moyen. Alors on aura les résultats suivants:

---

* Les équations (XV.48 à 51) sont obtenues à partir des équations (XV.20 à 23) étant donné que

$$\frac{d \ln Q_{\text{vibr}}}{d \ln T} = \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \text{ et } \frac{d^2 \ln Q_{\text{vibr}}}{d(\ln T)^2} = \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} - \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}$$

θ	$\frac{\theta}{298,15}$	$(S_i^\circ)_{vibr}$	θ	$\frac{\theta}{298,15}$	$(S_i^\circ)_{vibr}$
1186	3,977	0,189	2076	6,962	0,015
1350	4,527	0,123	2333	7,825	0,007
1366	4,581	0,115	4295	14,404	0,000
1366	4,581	0,115	4340	14,555	0,000
1581	5,302	0,063	4412	14,797	0,000
1929	6,469	0,023	4461	14,961	0,000

En sommant les valeurs de $(S_i^\circ)_{vibr}$, on trouve $\sum (S_i^\circ)_{vibr} = 0,650$.

Exemple 6. Calculer C_P° pour CH_4 dans l'intervalle de 300 à 1500 K (tous les 200°). Prendre les valeurs de θ dans l'*Appendice 6*.

Solution. Conformément à (XV.9) et (XV.40)

$$C_P^\circ = 7,949 + \sum C_{vibr}^\circ$$

A l'aide des données de l'*Appendice 6*, on calcule les valeurs de $\sum C_{vibr}^\circ$:

θ	1870 (3)	2170 (2)	4320 (3)	4400
$T = 300$; θ/T	6,233	7,233	14,400	14,667
$C_{vibr})_i$	$3 \cdot 0,154 + 2 \cdot 0,075 + 3 \cdot 0,000 + 0,000 = 0,612$			
$T = 500$; θ/T	3,740	4,340	8,640	8,800
$(C_{vibr}^\circ)_i$	$3 \cdot 0,693 + 2 \cdot 0,501 + 3 \cdot 0,027 + 0,023 = 3,185$			
$T = 700$; θ/T	2,671	3,100	6,171	6,286
$(C_{vibr}^\circ)_i$	$3 \cdot 1,132 + 2 \cdot 0,943 + 3 \cdot 0,160 + 0,148 = 5,590$			
$T = 900$; θ/T	2,078	2,522	4,800	4,889
$(C_{vibr}^\circ)_i$	$3 \cdot 1,403 + 2 \cdot 1,201 + 3 \cdot 0,383 + 0,361 = 8,121$			
$T = 1100$; θ/T	1,700	1,973	3,927	4,000
$(C_{vibr}^\circ)_i$	$3 \cdot 1,570 + 2 \cdot 1,452 + 3 \cdot 0,628 + 0,604 = 10,102$			
$T = 1300$; θ/T	1,438	1,670	3,323	3,384
$(C_{vibr}^\circ)_i$	$3 \cdot 1,678 + 1 \cdot 1,584 + 3 \cdot 0,851 + 0,826 = 11,581$			
$T = 1500$; θ/T	1,247	1,446	2,880	2,933
$(C_{vibr}^\circ)_i$	$3 \cdot 1,748 + 2 \cdot 1,675 - 3 \cdot 1,039 + 1,016 = 12,727$			

Les valeurs des capacités calorifiques sont données ci-dessous:

T	300	500	700	900	1100	1300	1500
C_P°	8,561	11,134	13,539	16,070	18,051	19,530	20,77

Les données obtenues montrent que les niveaux $\theta = 4320$ et 4400 ne sont excités qu'à de hautes températures.

La confrontation des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux donne un écart inférieur à 0,2 % dans le domaine des températures basses, où les valeurs de C_P° calculées d'après les données expérimentales sont les plus fiables.

3. Somme des états électronique

Le poids statistique de chaque niveau électronique $g_6 = 2j + 1$. C'est pourquoi conformément à (XV.3)

$$Q_{6l} = (2j_0 + 1) + (2j_1 + 1) \exp(-\varepsilon_1/kT) + \\ + (2j_2 + 1) \exp(-\varepsilon_2/kT) + \ldots \qquad \text{(XV.52)}$$

où j_i est le nombre quantique des niveaux d'énergie des électrons, égal à la somme du nombre quantique orbital et du spin résultant des électrons.

Pour le calcul de $(U^\circ - H_0^\circ)_{\text{él}} = (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{él}}$, $C_{\text{él}}^\circ$, $S_{\text{él}}^\circ$ et $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{él}}$, on utilise les formules (XV.20 à 23) en y remplaçant Q par $Q_{\text{él}}$.

En règle générale, les niveaux électroniques correspondent à une très grande énergie, c'est-à-dire que seule une proportion infime des molécules se trouve à l'état excité (l'influence du deuxième terme n'est évidente qu'à $T > h\nu/4k$). Ce n'est qu'à de très hautes températures, quand a lieu l'excitation optique des molécules qu'il faut prendre en considération non seulement le niveau électronique fondamental, mais aussi les autres niveaux. Toutefois même dans ce cas, on pourra s'en tenir à deux ou trois termes de $Q_{\text{él}}$.

Tableau 28

Poids statistiques et nombres d'ondes pour les atomes de quelques éléments à l'état d'un gaz parfait monoatomique

Elément	Niveau inférieur (fondamental)		Niveaux supérieurs					
	terme *	poids statistique	terme *	poids statistique	ν, cm⁻¹	terme *	poids statistique	ν, cm⁻¹
Br	$^2P_{3/2}$	4	$^2P_{1/2}$	2	3685	$^4P_{5/2}$	6	63 430
C	$^3P_0$	1	$^3P_1$	3	148	^1P	5	10 192
Cl	$^3P_{3/2}$	4	$^2P_{1/2}$	2	881	$^4P_{5/2}$	6	71 954
F	$^2S_{3/2}$	4	$^2P_{1/2}$	2	407	$^4P_{5/2}$	6	102 412
H	$^2S_{1/2}$	2	—	—	82 258,3	—	—	97 481,4
I	$^2P_{3/2}$	4	$^2P_{1/2}$	2	7680	$^3P_2$	5	42,3
N	$^4P_{3/2}$	4	—	—	> 27 400	—	5	—
O	$^3P_2$	5	$^3P_1$	3	158	$^3P_0$	1	227
P	$^4S_{3/2}$	4	—	—	15 700	—	—	—
S	$^3P_2$	5	$^2P_1$	3	398	$^3P_0$	1	572

* Le symbole dans le terme désigne l'état de l'atome : S pour $L = 0$, P pour $L = 1$, D pour $L = 2$ ..., où L est le nombre quantique orbital (vecteur résultant des moments du mouvement orbital des électrons), qui prend des valeurs numériques entières en unités $h/2\pi$. L'indice supérieur égal à $2\,s_{\text{él}} + 1$ désigne l'état multiplet (le nombre de sous-niveaux dus au spin des électrons, $s_{\text{él}}$ le vecteur résultant des moments des spins, prenant les valeurs 0, 1, 2 ... lorsque le nombre des électrons est pair et 1/2, 3/2, 5/2 ... lorsqu'il est impair). L'indice inférieur est égal au nombre quantique j.

Par conséquent, comme la plupart des gaz polyatomiques n'ont pas de niveaux électroniques multiplets (Cl_2, O_2, NO et quelques autres gaz à $T > 2000$ sont des exceptions), on pourra conclure que $j = 0$, $g_{él} = 1$ et $Q_{él} = 1$.

Les données nécessaires pour le calcul figurent dans le *Tableau 28*.

4. Spin nucléaire

S'il y a spin nucléaire, il faudra introduire dans (XV.28 à 34) un facteur qui traduise son influence sur les niveaux rotationnels. Si l'on pose que Q_{rot} et Q_{nucl} sont indépendants, on aura

$$Q_{rot\text{-}nucl} \approx Q_{rot} Q_{nucl} = Q_{rot}\,(2s_1 + 1)\,(2s_2 + 1)\ldots \qquad \text{(XV.53)}$$

où s_i est le nombre quantique de spin.

Le nombre de cofacteurs de la forme $(2s_i + 1)$ est égal dans l'équation (XV.53) au nombre d'atomes dans la molécule.

Le spin nucléaire est égal à la somme de spins des particules, ses composantes. C'est pourquoi si la somme des protons et des neutrons est égale au nombre pair, le spin est égal à un entier (ou à zéro); dans le cas contraire, le spin sera un nombre demi-entier. Les valeurs des nombres quantiques de spin sont données ci-dessous pour quelques éléments :

Elément	C, He, O	F, H, P	D, N	As, Na	Cl
s	0	$^1/_2$	1	$^3/_2$	$^5/_2$

Comme $Q_{nucl} \neq \varphi\,(T)$, le spin nucléaire, comme il s'ensuit de (XV.20, 21), n'exerce aucune influnce sur H°, C_V° et C_P°, mais conformément à (XV.22, 23) il changera l'entropie et l'énergie de Gibbs. On distingue donc l'entropie totale (absolue ou spectroscopique) et l'entropie pratique (thermochimique). Cette dernière est égale à l'entropie générale moins l'« entropie du spin », c'est-à-dire

$$S^\circ_{pr} = S^\circ_{abs} - R\sum \ln\,(2s + 1) \qquad \text{(XV.54)}$$

On pourra considérer que chaque atome possède un spin identique, qu'il se trouve à l'état isolé ou qu'il fasse partie d'une combinaison. C'est pourquoi lors du calcul de ΔS° et ΔG°, et par suite, lors du calcul de l'équilibre les composantes du spin s'annulent réciproquement. Il n'est nécessaire de tenir compte du spin nucléaire qu'à des températures très basses (pour l'hydrogène, au-dessous de 0 °C, pour le deutérium au-dessous de 70 °C, pour les autres corps à des températures encore plus basses).

5. Effet isotopique

Seules les équations où entrent la masse, les moments d'inertie et les fréquences de vibration changent en présence des isotopes; ceux-ci n'exercent donc pas d'influence sur les énergies et les enthalpies (relevées à partir du zéro absolu), ainsi que sur les capacités

calorifiques. L'entropie et l'énergie de Gibbs pour le mélange d'isotopes seront différentes, car le mélange des isotopes aboutit aux variations d'entropie $S^\circ_{\text{isot}} = R\sum N_i \ln N_i$ et de la fonction de l'énergie de Gibbs $[(G^\circ - H^\circ_0)/T]_{\text{isot}} = -R\sum N_i \ln N_i$ indépendantes de la température.

Avec la méthode de calcul approchée, on peut, au lieu de tenir compte de l'effet isotopique, faire appel aux valeurs « médiées » de façon appropriée des poids atomiques. L'entropie du mélange des isotopes étant constante pour chaque mole d'atomes, aussi bien dans les corps de base que dans les produits de réaction, elle ne doit pas être prise en considération. On ne tiendra compte de cet effet qu'en effectuant le calcul des processus de séparation et de redistribution des isotopes.

Ensemble des propriétés

Lors du calcul des propriétés du gaz monoatomique, il convient de prendre en considération Q_{tr} et $Q_{\text{él}}$. Pour les gaz polyatomiques, il faut mettre en jeu l'expression pour Q qui contient tous les facteurs. Toutefois, comme on l'a dit plus haut, on peut, dans la plupart des cas, négliger la composante électronique et le spin nucléaire, c'est-à-dire qu'il faut tenir compte seulement de Q_{tr}, Q_{rot} et Q_{vibr}.

Pour déterminer les propriétés des gaz réels à partir des propriétés des gaz parfaits évaluées de cette manière, il est nécessaire de mettre en jeu les équations correspondantes (voir chapitre VI) comme on l'a également vu plus haut. Si l'on dispose des valeurs de la chaleur des transformations de phase et des capacités calorifiques, il est possible de déterminer les propriétés des corps à l'état liquide et solide.

Il est indispensable de souligner une fois de plus que l'on ne peut effectuer pour les molécules complexes qu'un calcul approché. La méthode consistant à déterminer la grandeur de la barrière d'énergie au moyen de la confrontation de l'entropie sommaire ou de l'énergie de Gibbs avec le calcul effectué à partir des données expérimentales peut être une source d'erreurs éventuelles. En outre, il est impossible d'évaluer exactement la rotation interne dans les molécules à longue chaîne. Dans ce cas, il est plus sûr de procéder à l'extrapolation des valeurs des propriétés des homologues inférieurs à l'aide des données empruntées à l'*Appendice 2*. Il est parfois nécessaire de choisir les fréquences de vibration en sorte que les entropies, les capacités calorifiques et les énergies de Gibbs calculées à partir de ces fréquences soient proches de celles qu'on a obtenues par mesure directe.

Exemple 7. En s'appuyant sur les données figurant dans le *Tableau 28* et à la page 565, évaluer pour l'oxygène atomique la somme des états à 298, 1000, 2000, 3000, 4000 et 5000 K. Estimer le rôle des niveaux métastables (ne

figurant pas dans le *Tableau 28*) constitués par les termes $^1D_2$ ($g = 5$) et $^1S_0$ ($g = 1$) dont les fréquences de vibration sont de 15 807 et 33 662 cm^{-1} respectivement.

Solution. Le spin nucléaire de l'atome d'oxygène est nul; c'est pourquoi $Q_{\text{spin}} = 1$ et $Q = Q_{\text{él}}$. Alors conformément aux données du *Tableau 28* et à l'équation (XV.3), on aura (calculé pour 1 atome-g)

$$Q = 5 + 3e^{-227,3/T} + e^{-320,4/T} + 5e^{-22700/T} + e^{-48405/T}$$

On a obtenu le numérateur de l'exposant en multipliant les fréquences de vibration correspondantes par 1,4374 (voir page 563).

Les résultats du calcul figurant ci-dessous montrent que les deux derniers niveaux peuvent ne pas être pris en considération, car leur part dans la grandeur Q à $T < 3000$ est inférieure à 0,04 %.

Energie au-dessus de l'énergie au point zéro, cal/atome-g	0	451,6	648,8	45 159	96 205	
$g_i e^{-\varepsilon_i/RT} =$	$g_0 e^{-0/RT} =$	$+ g_1 e^{-\varepsilon_1/RT} =$	$+ g_2 e^{-\varepsilon_2/RT} =$	$+ g_3 e^{-\varepsilon_3/RT} =$	$+ g_4 e^{-\varepsilon_4/RT} =$	$= \sum g_i e^{-\varepsilon_i/RT}$
$Q_{298,2} =$	5	+1,400	+0,335	$+10^{-33}$	$+10^{-71}$	=6,735
$Q_{1000} =$	5	+2,390	+0,722	$+10^{-9}$	$+10^{-21}$	=8,112
$Q_{2000} =$	5	+2,684	+0,849	+0,000	$+10^{-11}$	=8,533
$Q_{3000} =$	5	+2,781	+0,896	+0,003	$+10^{-8}$	=8,680
$Q_{4000} =$	5	+2,834	+0,922	+0,017	$+10^{-5}$	=8,773
$Q_{5000} =$	5	+2,866	+0,937	+0,053	$+10^{-4}$	=8,856

Exemple 8. A l'aide des résultats de la solution de l'exemple précédent, trouver les propriétés de l'oxygène atomique à $T = 298,15$.

Solution. D'après (XV.6) et (XV.20)

$$(U^\circ - U_0^\circ)_{298} = (\overset{\circ}{U}_{\text{tr}})_{298} + (\overset{\circ}{U}_{\text{él}})_{298} =$$
$$= 2,981 \cdot 298,2 + \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} = 882,9 + 125,8 = 1008,7$$

D'après (XV.8) et (XV.20) et conformément à ce qui précède

$$(H^\circ - U_0^\circ)_{298} = (\overset{\circ}{H}_{\text{tr}})_{298} + (\overset{\circ}{H}_{\text{él}})_{298} = 4,968 \cdot 298,15 + 125,8 = 1607,2$$

Si l'on rapporte l'énergie à 1 atome-g, on aura d'après (XV.7) et (XV.21)

$$(\overset{\circ}{C}_V)_{298} = 2,981 + \frac{1}{1,987 \cdot 298,2^2} \times$$
$$\times \left[\frac{451,6^2 \cdot 1,400 + 648,8^2 \cdot 0,335}{6,735} - \left(\frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} \right)^2 \right] =$$
$$= 2,981 + \frac{63\,058 - 15\,832}{176\,692} = 2,981 + 0,267 = 3,248$$

D'après (XV.9) et (XV.21) et conformément à ce qui précède $(\overset{\circ}{C}_p)_{298} = 4,968 + 0,267 = 5,235$.

Etant donné que les équations pour $\overset{\circ}{C}_V$ et $\overset{\circ}{C}_p$ comprennent les termes en ε^2, le niveau $^1D_2$ doit être pris en considération lors du calcul de la capacité calorifique à $T > 1000$.

D'après (XV.12) et (XV.22)

$$S^\circ_{298} = (S^\circ_{tr})_{298} + (S^\circ_{él})_{298} = (6{,}8635 \lg 16 + 25{,}991) +$$
$$+ 4{,}5756 \lg 6{,}735 \frac{451{,}6 \cdot 1{,}400 + 648{,}8 \cdot 0{,}335}{298{,}2 \cdot 6{,}735} = 34{,}256 + 4{,}207 = 38{,}463$$

D'après (XV.18) et (XV.23)

$$[(G^\circ_0 - H^\circ_0)/T]_{298} = -6{,}8635 \lg 16 - 11{,}4391 \lg 298{,}2 - 4{,}5756 \cdot \lg 6{,}735 + 7{,}282 =$$
$$= -8{,}265 - 28{,}306 - 3{,}790 + 7{,}282 = -33{,}079$$

Exemple 9. Calculer l'entropie standard de l'éthène compte tenu et compte non tenu de l'effet de spin nucléaire.

Solution. L'entropie standard de l'éthène sera constituée par S°_{tr}, S°_{rot} et S°_{vibr}. Après avoir emprunté les valeurs nécessaires à la solution des exemples 1, 3 et 5, on aura $S^\circ_{298} = 36{,}02 + 15{,}80 + 0{,}65 = 52{,}47$. La valeur trouvée coïncide parfaitement avec les valeurs $52{,}48 \pm 0{,}1$ et $52{,}45 \pm 0{,}10$, qu'on a obtenues lors de la conversion des entropies « thermochimiques » pour l'état standard.

Compte tenu de l'effet de spin des noyaux de l'hydrogène, l'entropie totale de l'éthène, c'est-à-dire S°_{298}, est conformément à (XV.54) et $s_H = {}^1/_2$ (page 566) égale à

$$S^\circ_{298} = 52{,}47 + 4R \ln (2 \cdot {}^1/_2 + 1) = 52{,}47 + 4 \cdot 1{,}377 = 57{,}98 \text{ u. e.}$$

§ 4. CALCUL DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Désignant par $\Delta U^\circ_0 = \Delta H^\circ_0$ la variation d'énergie (d'enthalpie) pour la réaction hypothétique standard qui a lieu à $P = 1$ et au zéro absolu, on pourra écrire :

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ - \Delta H^\circ_0 + \Delta H^\circ_0 \text{ ou } \frac{\Delta G^\circ}{T} = \Delta \left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right) + \frac{\Delta H^\circ_0}{T}$$

d'où en combinaison avec (XIV. 8), on aura

$$R \ln K_P = -\left[\Delta \left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right) + \frac{\Delta H^\circ_0}{T}\right] \qquad \text{(XV.55)}$$

Cette équation montre que pour le calcul de la constante d'équilibre, il faut connaître la grandeur $(G^\circ - H^\circ_0)/T$ pour tous les réactifs et l'effet thermique hypothétique ΔH°_0 de la réaction des réactifs gazeux au zéro absolu.

Les valeurs de $-(G^\circ - H^\circ_0)/T$ sont déterminées à partir des données spectroscopiques d'après les formules figurant dans les divisions précédentes et les données du *Tableau 29*. Des tableaux plus complets sont présentés dans les aide-mémoire ; on peut trouver les données concernant les hydrocarbures en [B10].

Avant de passer au calcul des grandeurs ΔH°_0 (elles sont également données dans le *Tableau 29*), soulignons le fait suivant. Il est impossible de déterminer les grandeurs H°_0, comprenant les niveaux d'énergie zéro, électroniques et de vibration, pour les

Tableau 29

Valeurs de $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ et ΔH_0° pour le graphite et certains gaz *

Corps	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ à T, K							ΔH_0°, kcal/mole
	298,15	400	600	800	1000	1200	1500	
C	0,5172	0,8245	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
Cl_2	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	58,870	0
H_2	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,012	35,590	0
N_2	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
O_2	42,081	44,104	46,964	49,044	50,697	52,079	53,810	0
S_2	47,242	49,379	52,437	54,688	56,479		59,823	0
CO	40,350	42,393	45,222	47,254	48,860	50,196	51,884	—27,18
CO_2	43,555	45,828	49,238	51,895	54,109	56,019	58,461	—93,949
COS	47,39	49,81	53,50	55,37	58,75	60,79	63,40	—22,2
CS_2	48,28	50,90	54,89	57,97	60,51	62,57	65,44	—3,6
HCl	37,734	39,771	42,588	44,597	46,171	47,472	49,096	—21,984
H_2O	37,172	39,508	42,768	45,131	47,018	48,605	50,622	—57,108
H_2S	41,174	43,53	46,83	49,27	51,24	52,92	55,06	—19,62
NH_3	37,989	40,380	43,826	46,450	48,634		53,033	
NO	42,985	45,141	48,100	50,214	51,878	53,259	54,979	21,579
SO_2	50,95	53,49	57,21	60,05	62,39	64,37	66,91	—85,86
SO_3	51,94	54,81	59,31	62,98	66,12	68,87		—22,7
CH_4	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	—15,96
C_2H_2	40,01	42,29	46,38	49,50	52,14		57,43	53,44
C_2H_4	44,05	46,7	50,8	54,4	57,5		64,2	14,51
C_2H_6	45,25	48,20	53,06	57,28	61,12		69,49	—16,48
C_3H_6	54,3	57,6	63,3	68,3	72,9		82,8	8,58
C_3H_8	52,83	56,62	63,13	69,00	74,44		86,3	—19,44
C_4H_8 (butène-1)	62,0	66,3	73,9	80,6	86,8		100,3	5,49
iso-C_4H_8	57,0	61,6	69,4	76,3	82,5		95,9	
C_4H_8 (*cis*-butène-2)	60,0	64,3	71,7	78,4	84,4		97,5	3,65
C_4H_8 (*trans*-butène-2)	59,4	63,7	71,1	77,8	83,8		96,9	2,70
C_4H_{10}	58,54	63,56	72,16	79,93	87,12		102,65	—23,25
iso-C_4H_{10}	56,14	60,85	69,21	70,90	83,99		99,54	—24,52
C_5H_{12}	64,19	70,32	80,89	90,51	99,37		118,49	—27,03
iso-C_5H_{12}	64,70	70,40	80,63	90,12	98,87		118,01	—28,45
néo-C_5H_{12}	56,28	61,87	72,18	81,71	90,55		109,96	—31,07
C_6H_6	52,98	56,75	63,81	70,42	76,66		90,60	
C_6H_{14}	69,86	77,12	89,69	101,15	111,68		134,40	—31,05

* Des tableaux plus complets embrassant un plus grand intervalle de température sont présentés, par exemple, en [B9].

molécules de même type; toutefois ceci n'est pas essentiel, car H_0° échappe du résultat final du calcul. En ce qui concerne la réaction chimique H_0° se transforment en ΔH_0° faciles à calculer.

Il existe quelques moyens permettant de déterminer ΔH_0°.

1. A l'aide des tableaux de la fonction $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ pour tous les réactifs:

a) si l'on connaît une valeur de K_P (ou de ΔG_T°), d'après (XV.55);

b) si l'on connaît les valeurs de ΔH_T° et S_T° pour tous les réactifs, d'après l'équation

$$\Delta H_0^\circ = T\left[\Delta\left(-\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right) - \Delta S_T^\circ\right] + \Delta H_T^\circ \qquad \text{(XV.56)}$$

obtenue en combinant (XV.55) avec les équations (XIII.8) et (XIII.67).

2. En vertu des valeurs de $H_T^\circ - H_0^\circ$ pour chacun des réactifs d'après les équations (XV.23) et (XV.35) ou (XV.39) et (XV.48) combinées avec les chaleurs de réaction ΔH_T° à l'aide de l'équation (XIII.71). Généralement, on fait le calcul pour $T = 298{,}15$. Les valeurs de $H^\circ - H_0^\circ$ pour quelques corps sont présentées dans le *Tableau 30*.

3. D'après les grandeurs calorimétriques de haute température en combinaison avec les données spectroscopiques d'après l'équation

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H^\circ - \Delta\left(RT\frac{d\ln Q_{\text{int}}}{d\ln T} + \frac{5}{2}RT\right) \qquad \text{(XV.57)}$$

obtenue à partir de (XV.20) et (XV.8) pour chacun des réactifs.

4. D'après les données spectroscopiques, si l'on connaît les différents états d'excitation des molécules jusqu'à leur dissociation en atomes.

5. En combinant les valeurs de ΔH_0° pour les autres réactions.

Les valeurs de $H^\circ - H_0^\circ$ et $(G^\circ - H_0^\circ)/T$, calculées par la méthode spectroscopique, se distinguent par une haute précision, tandis que celles qui ont été calculées au moyen des mesurages calorimétriques des chaleurs de réaction (d'après les chaleurs de combustion et de formation) ne sont pas toujours suffisamment exactes; c'est là que réside la source éventuelle de l'inexactitude de ΔH_0°.

Il faut tenir compte du fait que parfois les tableaux donnent un matériel non homogène, c'est-à-dire que pour quelques-uns des réactifs les valeurs de $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ sont données compte tenu du spin nucléaire et pour d'autres, sans en tenir compte. Dans ces cas, avant de passer au calcul de l'équilibre, il est indispensable d'obtenir des grandeurs homogènes pour tous les corps. Ainsi, si pour un corps quelconque contenant de l'hydrogène (par exemple, pour l'hydrocarbure), on donne les valeurs de $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ compte tenu du spin nucléaire, il faudra pour l'exclure soustraire pour chaque atome d'hydrogène $R\ln 2$ de la valeur de $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ conformément à (XV.54) et aux données de la page 566.

Tableau 30

Valeurs de $H^\circ - H_0^\circ$ (en kcal/mole) pour le graphite et quelques gaz

Corps	$(H^\circ - H_0^\circ)$ à T, K					
	298,15	400	600	800	1000	1500
C	0,252	0,503	1,198	2,082	3,075	5,814
H_2	2,023	2,731	4,129	5,537	6,966	10,694
N_2	2,072	2,782	4,198	5,669	7,203	11,254
O_2	2,070	2,792	4,279	5,854	7,497	11,776
CO	2,073	2,784	4,210	5,700	7,257	11,359
CO_2	2,238	3,195	5,322	7,689	10,222	17,004
H_2O	2,365	3,190	4,873	6,666	8,580	13,876
H_2S	2,386	3,22	4,99	6,92	9,01	14,79
NH_3	2,407	3,299	5,266	7,572	10,123	17,460
NO	2,206	2,923	4,385	5,834	7,584	11,701
SO_2	2,53	3,53	5,75	8,17	10,70	17,29
SO_3	2,77	4,10	7,22	10,78	14,63	
CH_4	2,397	3,323	5,549	8,321	11,560	21,130
C_2H_2	2,392	3,54	6,13	11,33	12,09	20,54
C_2H_4	2,59	4,75	10,15	16,87	24,64	
C_2H_6	2,865	4,27	8,03	12,78	18,37	34,56
C_3H_6	3,20	6,36	14,49	24,75	36,62	
C_3H_8	3,535	5,59	11,06	17,91	25,92	48,77
C_4H_6	3,64	5,84	11,51	18,41	26,16	45,87
1-C_4H_8	4,22	6,69	13,01	20,86	29,83	55,59
iso-C_4H_8	4,06	6,52	12,75	20,50	29,37	55,01
cis-2-C_4H_8	3,94	6,14	12,01	19,51	28,23	53,61
trans-2-C_4H_8	4,19	6,58	12,70	20,35	29,19	54,71
C_4H_{10}	4,66	7,43	14,63	23,68	34,13	63,74
iso-C_4H_{10}	4,29	7,08	14,39	23,50	34,00	64,00
C_5H_{12}	5,68	9,12	18,04	29,21	42,08	78,42
iso-C_5H_{12}	5,17	8,63	17,70	28,98	41,91	78,69
néo-C_5H_{12}	5,05	8,56	17,81	29,37	42,54	79,50
C_6H_6	3,325	5,76	12,29	20,61	30,16	57,36
C_6H_{14}	6,71	10,83	21,46	34,76	50,04	93,10
C_6H_{14}, méthylpentane	5,96	10,1	20,5	33,6	48,7	75,09
C_7H_{16}	7,71	12,41	23,86	39,59	56,89	101,9

Exemple 10. Calculer à $t = 327$ la constante d'équilibre de la réaction $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ et comparer avec la valeur de $\lg K_P = 3{,}79$, qu'on a trouvée en procédant à l'étude expérimentale de l'équilibre.

Solution. D'après les données du *Tableau 29*, on aura

$$\Delta H_0^\circ = (\Delta H_0^\circ)_{C_3H_8} - [(\Delta H_0^\circ)_{C_3H_6} + (\Delta H_0^\circ)_{H_2}] = -19\,440 - (8\,580 + 0) = -28\,020$$

D'après le *Tableau 29* à $T = 600$

$$\Delta\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right) = \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{C_3H_8} - \left[\left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{C_3H_6} + \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{H_2}\right] =$$

$$= -63{,}13 - [(-63{,}3) + (-29{,}203)] = 29{,}373$$

Conformément à (XV.55)

$$R \ln K_P = -[29{,}373 + (-28\,020 : 600)] = 17{,}327$$

alors $\lg K_P = 17{,}327/4{,}5756 = 3{,}787$. Le calcul confirme que les données expérimentales sont exactes.

Exemple 11. A l'aide des données des *Tableaux 29* et *30* évaluer l'effet thermique standard de l'hydrogénation du propène.

Solution. D'après la loi de Hess

$$\Delta H_T^\circ = \sum [(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{prod} - \sum [(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{base}$$

A l'aide des données des *Tableaux 29* et *30* on obtiendra pour la réaction d'hydrogénation du propène

$$\Delta H_{298}^\circ = [(H_{298}^\circ - H_0^\circ)_{C_3H_8} + (\Delta H_0^\circ)_{C_3H_8}] - \{[(H_{298}^\circ - H_0^\circ)_{C_3H_6} + (\Delta H_0^\circ)_{C_3H_6}] +$$

$$+ [(H_{298}^\circ - H_0^\circ)_{H_2} + (\Delta H_0^\circ)_{H_2}]\} =$$

$$= [3{,}535 + (-19{,}44)] - [(3{,}20 + 8{,}58) + (2{,}023 + 0)] = -29{,}708 \text{ kcal/mole}$$

D'après la chaleur d'hydrogénation ΔH_{355} mesurée directement, on a évalué $\Delta H_{298} = -29\,800$ [D72], ce qui diffère des résultats du calcul d'une valeur se trouvant dans les limites des erreurs de l'expérience et du calcul.

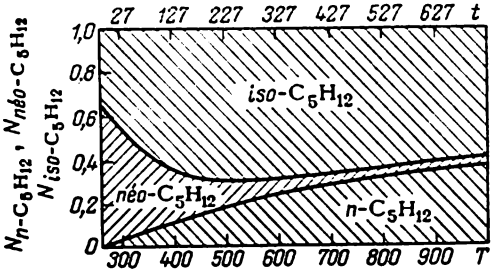


Fig. 195. Composition d'équilibre en fonction de la température lors de l'isomérisation du pentane.
(Voir l'exemple 12.)

Exemple 12. En s'aidant des données du *Tableau 29*, évaluer la composition du mélange en équilibre obtenu lors de l'isomérisation du pentane. Faire le calcul dans l'intervalle de 300 à 1000 K (pas de 100°). A quelles températures faut-il réaliser le processus pour que l'on obtienne le rendement maximum en isopentane ?

Solution. Faisons le calcul pour $T = 400$. En vertu des données du *Tableau 29* d'après (XV.55), on aura $(K_P)_{C_5H_{12}} = 1$, $(K_P)_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 6{,}21$ et $(K_P)_{néo\text{-}C_5H_{12}} = 2{,}30$.

Ensuite, on détermine la composition du mélange:

C_5H_{12}	1,0 mole = 10,5 %
iso-C_5H_{12}	6,21 moles = 65,4 %
néo-C_5H_{12}	2,30 moles = 24,1 %
	9,51 moles = 100 %

En effectuant de tels calculs pour d'autres températures, on obtiendra les résultats représentés sur la figure 195 où l'on peut voir que pour obtenir le rendement maximal en isopentane, il faut maintenir $T \approx 500$ dans la zone de réaction. A cette température le mélange en équilibre doit contenir ~69 % d'*iso*-C_5H_{12}.

Les résultats du calcul confirment la loi notée à la page 508, c'est-à-dire que les produits pétroliers contiennent plus d'hydrocarbures normaux que de leurs isomères.

Comme le montre tout ce qui vient d'être dit, les mérites de la méthode statistique de calcul des propriétés thermodynamiques et de l'équilibre chimique sont si grands que dans les cas où l'on dispose des données exactes nécessaires pour le calcul et où l'on peut surmonter les difficultés du calcul, cette méthode doit être préférée à toute autre. Les nombreuses équations et tableaux facilitent bien des étapes du calcul et rendent ce dernier plus aisé.

La méthode statistique du calcul permet de tenir compte des effets qui ne se prêtent pas au traitement par les méthodes de la thermodynamique classique (spin nucléaire, isotopie, etc.).

La méthode spectroscopique permet d'évaluer les valeurs exactes des capacités calorifiques et des enthalpies des corps (et à partir de celles-ci des effets thermiques des réactions). Ceci est particulièrement important, quand les données thermodynamiques sont insuffisamment sûres ou bien quand elles font défaut. Dans ce dernier cas, on remplace généralement la grandeur inconnue (par exemple, la capacité calorifique) par sa valeur pour le corps dont les propriétés sont proches. Il va sans dire qu'un tel procédé ne peut pas donner de résultats exacts. C'est pourquoi il est tout à fait naturel qu'en élaborant les *Tableaux 1* (page 50), *4* (page 66), *15* (page 446), *19* (page 474) et ceux de l'*Appendice 1* on ait préféré les données spectroscopiques lorsqu'il y en avait.

Contrairement à la méthode calorimétrique, la méthode statistique peut être utilisée pour obtenir des données exactes à des températures pratiquement inaccessibles. Elle peut s'appliquer à des particules qui ne peuvent être isolées, mais qui jouent un grand rôle dans les réactions gazeuses à haute température (OH, SO, etc.). Ceci s'explique par le fait que les radicaux libres n'ont pas le temps de disparaître durant le temps d'émission (ou d'absorption) de la lumière, et leurs spectres peuvent être fixés.

Le calcul de l'équilibre chimique à l'aide de la méthode statistique est très simple, et les résultats du calcul se distinguent par une haute précision, car la cause principale de l'erreur des calculs effectués par les méthodes exposées dans le chapitre XIII, c'est-à-dire l'incertitude des effets thermiques (notamment, des valeurs des chaleurs de formation des composés à partir des corps simples), se trouve éliminée. Dans les cas peu nombreux, où les effets thermiques sont suffisamment sûrs, les calculs spectroscopiques donnent malgré tout la possibilité d'obtenir des résultats plus exacts, car ils excluent l'inexactitude de la variation de capacité calorifique en fonction de la température.

Toutefois il ne faut pas exagérer l'importance de cette méthode. Théoriquement, elle est impeccable, mais il faut presque toujours la combiner avec les méthodes thermiques dans la pratique s'il s'agit de molécules gazeuses complexes, ou de corps solides et liquides. L'inexactitude dans la configuration de la molécule, les distances interatomiques et les angles de valence dans cette molécule, l'inexactitude de l'assignement des fréquences, voici une liste qui n'est pas exhaustive, tant s'en faut, des facteurs qui rendent les résultats moins exacts à cause de l'indétermination des valeurs initiales et de leur interprétation.

BIBLIOGRAPHIE

On a noté par l'astérisque les ouvrages où l'on donne la littérature suffisamment complète concernant la question traitée. Entre parenthèses on indique les chapitres de ce cours auxquels se rapporte le livre considéré.

A. MANUELS, MONOGRAPHIES

1. *Акопян А. А.*, Химическая термодинамика (Thermodynamique chimique), M., « Высшая школа », 1963, 528 c.
2. *Базаров И. П.* Термодинамика (Thermodynamique), M., Физматгиз, 1961. 292 c.
3. *Bošnyakovic. F.* Technische Thermodynamik. Dresden — Leipzig, Steinkopff, 1960
4. *Van der Waals J. D., Konstamm F.* Thermostatik I, II. Leipzig, 1927.
5. *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Термодинамика (Thermodynamique), M., « Машиностроение », 1972. 670 c.
6. *Gibbs J. W.*, Collected Works, vol. I. Thermodynamics. New York, Longmans Green, 1928.
7. *Howerton M. T.* Engineering Thermodynamics. New York, McGraw-Hill, 1960.
8. *Guggenheim E. A.* Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs. London, 1933.
9. *De Boer J.* Atomic Theory of Heat. Thermodynamics. London, Pergamon Press, 1959.
10*. *Dodge B. F.* Chemical Engineering Thermodynamics. New York, McGraw-Hill, 1944.
11. *Древинг В. П., Калашников Я. А.* Правило фаз с изложением основ термодинамики (Loi des phases avec l'énoncé des principes de la thermodynamique). Изд. 2-е. M., МГУ, 1964, 456 c.
12. *Еремин Е. Н.* Основы химической термодинамики (Principes de la thermodynamique chimique). M., « Высшая школа », 1974, 343 c.
13. *Sommerfeld A.* Thermodynamik und Statistik. Leipzig, Geest u. Portig, 1962.
14. *Капустинский А. Ф.* Термодинамика химических реакций и ее применение в металлургии и неорганической технологии (Thermodynamique

* En ce qui concerne les œuvres des chercheurs soviétiques (comprenant les traductions des monographies, des aide-mémoire et des manuels) voir M. X. Карапетьянц. Химическая термодинамика в СССР. Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия. (Thermodynamique chimique en U.R.S.S. Acquisitions de la science et de la technique. Thermodynamique chimique et équilibres). T. 2, M, ВИНИТИ, 1972.

des réactions chimiques et son application dans la métallurgie et la technologie inorganique). M., Цветметиздат, 1933. 224 c.
15. *Капустинский А. Ф.* Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии (Thermodynamique des réactions chimiques et son application dans la technologie inorganique). Изд. 2-е, М.— Л., Металлургиздат, 1935. 304 c.
16*. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика (Thermodynamique chimique). Изд. 2-е, М., Госхимиздат, 1953. 612 c.
17. *Kern R., Weisbrod A.* Thermodynamique de base pour minéralogistes, pétrographes et géologues. Paris, Masson, 1964.
18. *Кинан Дж.* Термодинамика, Пер. с англ. под ред. М. П. Вукаловича, М.— Л., Госэнергоиздат. 1963 (voir n° 58).
19. *Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.* Техническая термодинамика (Thermodynamique appliquée). М., « Энергия », 1968. 472 c.
20*. *Колосовский Н. А.* Химическая термодинамика (Thermodynamique chimique). М., Госхимтехиздат, 1932. 446 c.
21. *Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика (Thermodynamique chimique). Изд. 2-е, М., « Металлургия », 1973. 256 c.
22*. *Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики (Notions et principes de la thermodynamique). Изд. 2-е. М., « Химия », 1970. 440 c.
23. *Kubo R., Ichimura H., Usui T., Hashitsume N.* Thermodynamics. Amsterdam, North-Holland Publ. Co, 1968.
24. *Landau L., Lifchitz E.* Physique théorique. Tome V. Physique statistique. Editions Mir, Moscou, 1967 (traduit du russe).
25. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику (Introduction à la thermodynamique). М.— Л., Изд. 2-е, Гостехтеоретиздат, 1951. 200 c.
26. *Lorentz H. A.* Lectures on Theoretical Physics, Vol. 2. Thermodynamics. London, Macmillan, 1927.
27*. *Льюис, Рендалл.* Химическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. П. А. Ребиндера, Л., ОНТИ, Химтеорет. 1936. 532 c. (voir n° 62).
28. *Morse P. M.* Thermal Physics. New York, Benjamin, 1962.
29. *Münster A.* Chemische Thermodynamik. Berlin, Akademie-Verl., 1969.
30. *Partington J. R., Rakovsky A. B.* Chemical Thermodynamics. An Introduction to General Thermodynamics and Its Applications to Chemistry, 1924.
31. *Planck M.* Thermodynamik. Leipzig, 1911.
32. *Поляторак О. М.* Лекции по химической термодинамике (общая и статистическая термодинамика) (Cours de thermodynamique chimique (thermodynamique générale et statistique)). М., « Высшая школа », 1971. 256 c.
33*. *Prigogine I. and Defay R.* Chemical Thermodynamics. London, Longmans Green, 1954.
34*. *Путилов К. А.* Термодинамика (Thermodynamique), М., « Наука », 1971. 376 c.
35. *Радушкевич Л. В.* Курс термодинамики (Cours de thermodynamique). М., « Просвещение », 1971. 288 c.
36*. *Roberts G. K.* Heat and Thermodynamics. 5th ed. London, 1961.
37. *Самойлович А. Г.* Термодинамика и статистическая физика (Thermodynamique et physique statistique). М., Гостехтеоретиздат, 1953. 440 c.
38. *Сирота Н. Н.* Термодинамика и статистическая физика (Thermodynamique et physique statistique). Минск, « Вышэйшая школа », 1969. 470 c.
39. *Соляков В. К.* Введение в химическую термодинамику (Introduction à la thermodynamique chimique). М., « Химия », 1974. 223 c.
40. *Ter Haar D. and Wergeland H.* Elements of Thermodynamics. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1966.
41. *Толпыго К. Б.* Термодинамика и статистическая физика (Thermodynamique et physique statistique). Киев, изд. Киевского гос. ун-та, 1966. 364 c.

42. *Tribus M.* Thermostatics and Thermodynamics. New York, Van Nostrand, 1961.
43. *Ulich H.* Chemische Thermodynamik. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1930.
44. *Fowler R. H. and Guggenheim E. A.* Statistical Thermodynamics. New York, Cambridge University Press, 1939.
45. *Fermi E.* Thermodynamics. New York, Prentice-Hall, 1937.
46. *Everett D. H.* An Introduction to the Study of Chemical Thermodynamics, 2nd ed. London, Harlow, 1971.
47. *Epstein P. S.* Textbook of Thermodynamics. New York, Wiley. 1945.
48. *Aston G. J., Fritz J. J.* Thermodynamics and statistical thermodynamics. New York, John Wiley and sons. Inc., 1959. 556 p.
49. *Balzhiser A.* Chemical Engineering Thermodynamics. New York. Englewood Cliffs. 1972. 696 p.
50. *Bent H. A.* The Second Law. An Introduction to Classical and Statistical Thermodynamics. New York, Oxford University Press, 1965, 429 p.
51. *Butler J. A. V.* Chemical Thermodynamics. 5th ed, New York, Macmillan, 1962, 601 p.
52. *Denbigh K.* The Principles of Chemical Equilibrium. Gambridge University Press, 3 ed. 1971. 494 p.
53. *Dole M.* Introduction to Statistical Thermodynamics. New York, Prentice-Hall, 1954, 250 p.
54. *Everdell M. H.* Introduction to Chemical Thermodynamics. London. English Univ. Press. 1965, 436 p.
55. *Faires V. M.* Thermodynamics, 4th ed. New York, Macmillan, 1962. 680 p.
56. *Classtone S.* Thermodynamics for Chemists. Van Nostrand co, New York, 1947. 552 p.
57. *Guggenheim E. A.* Thermodynamics. An Advanced treatise for Chemists and Physicists. 5th rev. ed., Amsterdam. North-Holland publ. Co. 1967. 390 p.
58. *Keenan J. H.* Thermodynamics. Cambridge. MIT Press, 1970, 507 p.
59. *Kirkwood J. G., Oppenheim I.* Chemical Thermodynamics. McGraw Hill, New York, 1961. 261 p.
60. *Klotz I. M.* Chemical thermodynamics. Englewood Cliffs, New York, Amsterdam, Benjamin. 1964. 468 p.
61. *Körtüm G.* Einführung in die chemische Thermodinamik. 3 Aufl. Göttingen, Vanderhoek u. Ruprecht: Weinheim-Bergstr., Chemie, 1960. 470 S.
62. *Lewis G. N., Randall M.* Thermodynamics. 2nd ed., revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. New York, McGraw-Hill. 1961.
63. *Partington J. R.* An Advanced Treatise on Physical Chemistry, London, Longmans. Vol. 1, 1949, 943 p.; vol. 2, 1951, 448 p.; vol. 3, 1952, 639 p.; vol. 4, 1953. 688 p.; vol. 5, 1954, 565 p.
64. *Reynolds W. C.* Thermodynamics. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1968. 496 p.
65. *Rock P. A.* Chemical Thermodynamics. London. Macmillan. 1969. 508 p.
66. *Rossini F. D.* Chemical thermodynamics. New York, Wiley; London, Chapman & Hall. 1950. 514 p.
67. *Sherword D.* Introduction to Chemical Thermodynamics. London, Longman. 1971. 380 p.
68. *Steiner L. E.* Introduction to Chemical Thermodynamics, New York — London, McGraw-Hill, 1950. 516 p.
69. Thermodynamics and Physics of Matter, ed F. D. Rossini, High speed aerodynamics and jet propulsion. Princeton. Princeton Univ. Press. 1955. 812 p.
70. *Van Wylen G. T.* Thermodynamics. New York, Wiley. 1959.
71. *Wall F. T.* Chemical Thermodynamics. 2nd ed. San Francisco — London, Freeman, 1965, 451 p.

72. *Wark K.* Thermodynamics. New York, McGraw-Hill, 1966. 660 p.
73. *Wilson A. H.* Thermodynamics and Statistical Mechanics. Cambridge University Press. 1966. 496 p.

B. LITTÉRATURE CONCERNANT LES PROBLÈMES PARTICULIERS

1*. *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа (Principes essentiels de l'analyse physico-chimique). М.— Л., АН СССР, 1947. 876 с. (IX-XI).
2*. *Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов (Thermodynamique des silicates). Изд. 2-е., М., Стройиздат, 1965. 352 с. (XIII).
3*. *Benson S. W.* Thermochemical Kinetics. Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters. New York, Wiley, 1968.
4*. *Bretsznajder S.* Własności gazów i cieczy. Warsaw, Wyd. Naukowo-techniszne, 1962 (VI, VII).
5. *Bridgman P. W.* Recent Work in the Field of High Pressures. Rev. Mod. Phys., 18, 1, 1946 (VI, VII, IX, X).
6. *Бродский А. И.* Современная теория электролитов (Théorie moderne des électrolytes). Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934. 52 с. (XII).
7*. *Булах А. Г.* Методы термодинамики в минералогии (Méthodes de thermodynamique en minéralogie). Л., « Недра », 1968. 176 с.
8*. *Wagner C.* Thermodynamics of Alloys. Reading Mass., Addison-Wesley, 1952 (VIII-XIII).
9*. *Введенский А. А.* Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности (Calculs thermodynamiques des processus de l'industrie des combustibles). М., Гостоптехиздат, 1949, 490 с. (III, VI, XIII, XIV, XV).
10*. *Введенский А. А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов (Calculs thermodynamiques des processus pétrochimiques). Л., ГНТИ нефт. и горно-топл. л-ры, 1960. 576 с. (III, VI, VIII, XIV, XV).
11. *Владимиров Л. П.* Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций (Calculs thermodynamiques de l'équilibre des réactions métallurgiques). М., « Металлургия », 1970, 528 с. (XIII).
12*. Вопросы физической химии растворов электролитов (Problèmes de chimie physique des solutions d'électrolytes). Под ред. Г. И. Микулина, Л., « Химия », 1968. 420 с. (VIII, XII).
13*. *Вревский М. С.* Работы по теории растворов (Œuvres sur la théorie des solutions). М.— Л., Изд-во АН СССР, 1953. 336 с. (VIII — X).
14. *Вукалович М. П.* и др. Термодинамические свойства газов (Propriétés thermodynamiques des gaz). М., Машгиз, 1953. 375 с. (III, VI, XV).
15*. *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Уравнения состояния реальных газов (Equations d'état des gaz réels). М.— Л., Госэнергоиздат, 1948, 340 с. (VI).
16. *Гильдебранд Дж. Г.* Растворимость неэлектролитов. Пер. с англ. под ред. М. И. Темкина, М., ГОНТИ, 1938, 166 с. (VIII, IX) (voir n° 104).
17. *Hirschfelder J. O., Curtiss C. F. and Bird R. B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. New York, Wiley, 1964 (VI, VII).
18*. *Годнев И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным (Calcul des fonctions thermodynamiques d'après les données moléculaires). М., Гостехтеоретиздат, 1956, 420 с. (XV).
19*. *Голутвин Ю. М.* Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах (Chaleurs de formation et types de liaison chimique dans les cristaux inorganiques). М., изд-во АН СССР, 1962. 96 с. (III).
20*. *Gonikberg M.* L'équilibre chimique et vitesse des réactions sous hautes pressions, Editions Mir, Moscou, 1974 (traduit du russe).

21. *Грушвицкий В. Е.* Физико-химический анализ в галургии (Analyse physico-chimique en halurgie). Л., ОНТИ, Химтеорет, 1937. 200 с. (XI).
22. *Грязнов В. М., Фрост А. В.* Статистические методы расчета термодинамических величин (Méthodes statistiques de calcul des grandeurs thermodynamiques). М., Московское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева, 1949. 151 с. (XV).
23. *Гурвич А. М., Шаулов Ю. М.* Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения (Recherches thermodynamiques par méthode d'explosion et calcul des processus de combustion). М., изд-во МГУ, 1955. 162 с. (XIII).
24. *DeGroot S. R.* Thermodynamics of Irreversible Processes. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1951.
25. *Denbigh K. G.* The Thermodynamics of the Steady State. New York, Wiley, 1951.
26*. *Евсеев А. М., Воронин Г. Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов (Thermodynamique et structure des alliages métalliques liquides). М., изд-во МГУ, 1966. 132 с. (VIII, XII).
27. *Еремина Б. Г.* Растворимость одноатомных газов и азота. (Solubilité des gaz monoatomiques et de l'azote). Л., Ленинградский гос. ун-т. 1950. 120 с. (IX).
28*. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов (Chimie physique des processus pyrométallurgiques). Свердловск — Москва, Металлургиздат, ч. I, 1962, Изд. 2-е, ч. 2, 1966 (XIII, XIV).
29. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов (Electrochimie des solutions). Изд. 2-е, М., « Химия », 1966. 576 с. (XII).
30*. *Baddour R. F. and Timmins R. S.* The application of Plasmas to Chemical Processing. Cambridge, Mass., M. F. T. Press, 1967 (XIV).
31*. *Карапетьянц М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств (Méthodes de calcul comparatif des propriétés physico-chimiques). М., « Наука », 1965. 404 с. (III, VI — XI, XIII).
32. *Карапетьянц М. Х. Чэн Гуанг-юе.* Температуры кипения и давление насыщенного пара углеводородов (Températures d'ébullition et pression de la vapeur saturante des hydrocarbures). М., Гостоптехиздат, 1961. 242 с. (VII).
33*. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме (Cinétique et thermodynamique des réactions chimiques dans le plasma à basse température). Сб. статей, М., « Наука », 1965 (XIII).
34*. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций (Méthodes de calculs pratiques dans la thermodynamique des réactions chimiques). Изд. 2-е, М., « Химия », 1975. 536 с. (III, VII, XIII).
35. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.* Термодинамика растворов (Thermodynamique des solutions). М.— Л., Госэнергоиздат, 1955. 272 с. (VIII — X).
36. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.* Исследование термодинамических свойств веществ (Etude des propriétés thermodynamiques des corps). М.— Л., Госэнергоиздат, 1963. 559 с. (III, VI, VII).
37. *Klein M., Mazur P. and Kerwood J.* Thermodynamics of Irreversible Processes. New York, McGraw-Hill, 1960.
38*. *Коган В. Б.* Гетерогенные равновесия (Equilibres hétérogènes). Л., « Химия », 1968. 432 с. (VII, IX, X).
39*. *Коган В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация (Rectification azéotropique et extractive). Изд. 2-е, Л., « Химия », 1971. 432 с. (X).
40*. *Кожеуров В. А.* Термодинамика металлургических шлаков (Thermodynamique des scories métallurgiques). Свердловск, Металлургиздат, 1965. 164 с. (VII, XIII).
41*. *Коробов В. В., Фрост А. В.* Свободные энергии органических соединений (Energies libres des composés organiques). М., Московское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева, 1950. 152 с. (XIII).

42*. *Крестов Г. А.* Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов (Thermochimie des combinaisons des éléments des terres rares et actinides). М., Атомиздат, 1972. 264 с. (III, XIII).
43*. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах (Thermodynamique des processus ioniques dans les solutions). Л., « Химия », 1973. 303 с. (VIII, XII).
44*. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях (Equilibres de phase dans les solutions à hautes pressions). Изд. 2-е, М.— Л., Госхимиздат, 1952. 158 с. (VII, X).
45*. *Kubaschewski O., Evans E. L. and Alcock C.* Metallurgical Thermochemistry, 4th. ed., London, Pergamon Press, 1967 (III, XIII).
46*. *Куликов И. С.* Термическая диссоциация соединений. (Dissociation thermique des composés). Изд. 2-е, М., « Металлургия », 1969. 574 с. (XIII, XIV).
47*. *Лавров Н. В., Коробов В. В., Филиппова В. И.* Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов (Thermodynamique des réactions de gazéification et de synthèse à partir des gaz). М., изд-во АН СССР, 1960. 100 с. (XIII).
48. *Lumsden J.* Thermodynamics of Alloys. London, Inst. of Metals, 1952.
49*. *Ландия Н. А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям (Calcul des capacités calorifiques à haute température des corps inorganiques solides d'après les entropies standards). Тбилиси, Изд. АН Груз. ССР. 1962. 224 с. (III, XIII).
50. *Летников Ф. А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. (Potentiels isobariques de formation des minéraux (affinité chimique) et leur application dans la géochimie). М., « Недра », 1965. 116 с. (XIII).
51. *Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов (Thermodynamique de l'hydratation métamorphique des minéraux). М., « Недра », 1968, 200 с. (XIII).
52*. *Mason E. A. and Spurling T. H.* The Virial Equation of State. London, Pergamon Press, 1969 (VI).
53*. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов (Problèmes de thermodynamique et de composition des solutions aqueuses et non aqueuses des électrolytes). Л., « Химия », 1968. 352 с.
54. *Mortimer C. T.* Reaction Heats and Bond Strengths. London, Pergamon Press, 1962 (III).
55. *Нагиев М. Ф.* Термодинамические расчеты процессов переработки нефти и данные по свойствам химических соединений (Calculs thermodynamiques des processus de raffinage du pétrole et données concernant les propriétés des composés chimiques). Баку — Ленинград, Азерб. отделение Гостоптехиздата, 1950. 220 с. (III, XIII, XIV).
56*. *Намиот А. Ю., Бондарева М. М.* Растворимость газов в воде под давлением (Solubilité des gaz dans l'eau sous pression). М., Гостоптехиздат, 1963. 147 с. (IX).
57. *Паратник Л. С., Ландау А. И.* Фазовые равновесия во многокомпонентных системах (Equilibres de phase dans les systèmes à plusieurs constituants). Изд. Харьковского гос. ун-та, 1961. 405 с. (IX — XI).
58. *Parks G. S. and Hoffman H. M.* The Free Energies of Some Organic Compounds. New York. Chemical Catalog Co., 1932 (XIII, XIV).
59. *Платонов В. М., Монко Я. Д.*, Прикладная термодинамика смесей легких углеводородов (Thermodynamique appliquée des mélanges d'hydrocarbures légers). М., ГОСИНТИ, 1959. 106 с. (X).
60. *Prigogine I.* Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 3rd ed. New York, Interscience, 1967.

61*. *Reid R. C. and Sherwood T. K.* The Properties of Gases and Liquids. Their Estimation and Correlation, 2nd ed., New York, McGraw-Hill, 1966 (VI, VII).
62*. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. Пер. с англ. под ред. А. Н. Фрумкина. М., Издатинлит, 1963, 646 с. (VIII, XII) (voir n° 113).
63. *Ростовцев С. Т.* Теория металлургических процессов (Théorie des processus métallurgiques). М., Металлургиздат, 1956. 516 с. (XIII, XIV).
64*. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления (Equilibres de phase et phénomènes superficiels). Л., « Химия », 1967, 388 с.
65. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния (Thermodynamique de l'état solide). М., « Металлургия », 1968, 314 с.
66*. *Swentoslawski W.* Azeotropy and Polyazeotropy. New York, Macmillan, 1965 (X).
67. *Sage B. H.* Thermodynamics of Multicomponent Systems. New York, Reinhold, 1965 (X).
68. *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов (Théorie physique des solutions). М.— Л., Гостехиздат, 1941, 344 с. (XII).
69. *Сийрде Э. К., Теаро Э. Н., Миккал В. Я.* Дистилляция (теория, методы расчета) [Distillation (théorie, méthodes de calcul)]. Л., « Химия », 1971. 216 с. (X).
70*. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия (Thermochimie). Ч. I, 1963. 302 с. Ч. II, 1966. 434 с. М., изд-во МГУ (III).
71. *Schreinemakers F. A. H.* In: Mono-and Divariant Equilibria. Amsterdam, 1925 (XI).
72*. *Stull D. R., Westrum E. F. and Sinke G. C.* Ther Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. New York, Wiley, 1969 (III, XIII).
73. *Сторонкин А. В.* Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем (Conditions d'équilibre thermodynamique des systèmes à plusieurs constituants). Изд. Ленинградского гос. ун-та, 1948. 122 с. (VIII).
74. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем (Thermodynamique des systèmes hétérogènes). Изд. Ленинградского гос. ун-та. Ч. 1 и 2, 1967, 448 с., Ч. 3, 1969, 189 с. (VIII — X).
75*. *Суворов А. В.* Термодинамическая химия парообразного состояния (Chimie thermodynamique de l'état de vapeur). Л., « Химия », 1970. 208 с. (VII, XIII).
76. *Сычев В. В.* Сложные термодинамические системы (Systèmes thermodynamiques complexes). М., « Энергия », 1970.
77. *Татевский В. М.* Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах (Composition chimique des hydrocarbures et régularités dans leurs propriétés physico-chimiques). М., Изд-во МГУ, 1953. 320 с. (III).
78. *Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С.* Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов (Méthodes de calcul des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures paraffiniques). М., Гостоптехиздат, 1960. 114 с. (III, VII).
79. Термодинамика газов (Thermodynamique des gaz) Пер. с англ. и нем. под ред. В. С. Зуева. М., « Машиностроение », 1970. 564 с. (VI).
80. Thermodinamika del processi irreversibili. Bologna, 1960.
81. *Трегубов А. М.* Теория перегонки и ректификации (Théorie de la distillation et de la rectification) Изд. 3-е, Баку, Гостоптехиздат, 1946. 400 с. (X).
82*. *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов (Thermodynamique des ferrites). Л., « Химия », 1967. 304 с. (XIII).
83. *Фастовский В. Г.* Разделение газовых смесей (Séparation des mélanges gazeux). М. — Л., Гостехиздат, 1947. 359 с. (IV, VII, X).

84. *Haase R.* Thermodynamics of Irreversible Processes. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1969.
85*. *Hala E., Pick J., Fried V. and Vilim O.* Vapor — Liquid Equilibrium, New York, 1958 (VII).
86*. *Harned H. S. and Owen B. B.* The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd ed., New York, Reinhold, 1958 (XII).
87*. *Циклис Д. С.* Расслоение газовых смесей (Démixtion des mélanges gazeux). М., « Химия », 1969. 160 с. (X).
88. *Chester G. V.* The Theory of Irreversible Processes. Birmingham University, Dept. of. Mathematical Physics, 1963.
89. *Chambodal P.* Evolution et applications du concept d'entropie. Paris, Dunod, 1963 (IV).
90. *Eitel W.* Thermochemical Methods in Silicate Investigation. New Brunswick N. J., Rutgers University Press, 1952 (III).
91. *Elliott J. F., Gleiser M. and Ramakrishna V.* Thermochemistry for Steelmaking. New York, McGraw-Hill, 1960 (III).
92*. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений (Thermochimie des complexes). М., Изд-во АН СССР, 1952. 252 с. (III).
93. *Bard A. J.* Chemical Equilibrium. New York. Harper and Row, 1966, 206 p.
94. *Blackburn Th. R.* Equilibrium and Chemistry of Solution. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1969. 220 p.
95. *Eijnsbergen B. V.* The Heat of Mixing and the Law of Corresponding States for Gaseous Mixtures. Leiden. 1966.
96. *Fast J. D.* Entropy. 2nd ed., London, Macmillan. 1970. 339 p.
97. *Fisher R. B., Peters G. D.* Chemical Equilibrium. Philadelphia. 1970. 285 p.
98. *Fleck G. M.* Equilibria in Solutions. New York, Holt, Rinehart and Winston inc., 1966. 217 p.
99. *Guggenheim R. A.* Mixtures. The Theory of the Equilibrium, Properties of Some Simple Classes of Mixtures, Solutions and Alloys. Oxford, Clarendon Press. 1952. 270 p. (IX, X).
100. *Guyon J. C., Jones B. E.* Introduction to Solution Equilibrium. Boston, Allyn a. Bacon. 1969. 165 p.
101. *Haase R.* Thermodynamik der Mischphasen. Berlin, Springer, 1956, 598 S. (IX, XI).
102. *Harned H. S., Robinson R. A.* Multicomponent Electrolyte Solutions. Oxford, Pergamon Press. 1968. 110 p.
103. *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.* Regular and Related Solutions. The Solubility of Gases, Liquids and Solids. New York, Van Nostrand Reinhold Co. 1970. 228 p.
104. *Hildebrand J. H., Scott R. L.* The Solubility of Non-Electrolytes. 3 ed., New York, 1964. 488 p. (VIII, IX).
105*. *Just tE.* Spezifische Wärme, Enthalpie und Dissoziation technischer Gase. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1938. 158 S. (VI, XV).
106. *King E. J.*, Acid — Base Equilibria. Oxford, Pergamon Press. 1965. 341 p.
107. *King M. B.* Phase Equilibrium in Mixtures. Oxford, Pergamon Press. 1969. 585 p.
108*. *Newitt D. M.* The Design of High Pressures and the Properties of Fluids at High Pressures. Ch. VII — XIV, XVIII. Oxford. 1940. (VI).
109. *Null H. R.* Phase Equilibria in Process Design. New York, Wiley — Interscience. 1970. 275 p.
110. *Prausnitz J. M.* Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. New York. Englewood Cliffs. 1969. 523 p.
111. *Reisman A.* Phase Equilibria. New York — London. Acad. Press. 1970. 541 p.

112. *Ricci J. E.* The Phase rule and Heterogeneous Equilibrium. New York. 1960. 505 p.
113. *Robinson R. A., Stokes R. H.* Electrolyte Solutions. 2nd ed. London, Butterworths. 1970. 571 p.
114. *Vogel R.* Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig, Akad. Verl. — Ges., 2-e bearb. Aufl., 1959. 728 S. (IX — XI).
115*. *Zeise H.* Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie. Hirzel — Verl., Leipzig. 1954. Band 111/1. Tabellen. 311 S. Band 111/2. Graphische Darstellung und Literatur. 1957. 299 S. (XV).
116. *Zernike J.* Chemical Phase Theory, N. V. Uitgevers-Maatcappij E. E. Kluwer Deventer — Antwerpen — Djakarta. 493 p. (V, VII, IX — XI).

C. RECUEILS DE PROBLÈMES ET GUIDES DE CALCULS

1. *Aylett B. J. and Smith B. C.* Problems in Inorganic Chemistry. London, English University Press, 1965.
2. *Баталин Г. И.* Сборник примеров и задач по физической химии (Recueil d'exemples et de problèmes de la chimie physique). Киев, Киевский гос. ун-т, 1960. 548 с.
3. *Бесков С. Д.* Технохимические расчеты (Calculs technochimiques). Изд. 4-е, М., « Высшая школа », 1966. 520 с. (II, III, IV, XIII, XIV).
4. *Wenner R.* Thermochemical Calculations. New York, McGraw-Hill, 1941 (VI—VIII, XIII, XV).
5. *Викторов М. М.* Графические расчеты в технологии неорганических веществ (Calculs graphiques dans la technologie des corps inorganiques). Изд. 3-е, М., « Химия », 1972. 462 с. (XI).
6. *Гамеева О. С.* Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии (Recueils de problèmes et d'exercices de chimie physique et colloïdale). М., « Высшая школа », 1966.
7. *Guggenheim E. A., Prue J. E.* Physicochemical Calculations. New York, Interscience, 1955.
8. *Казанская А. С., Скобло В. А.* Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач (Calculs des équilibres chimiques. Recueil d'exemples et de problèmes). М., « Высшая школа », 1974. 288 с.
9. *Karapétiantz M.* Recueil de problèmes de thermodynamique chimique. Moscou, Editions Mir, 1976 (traduit du russe).
10. *Картушинская А. И., Лельчук Х. А., Стромберг А. Г.* Сборник задач по химической термодинамике (Recueil de problèmes de thermodynamique chimique). М., « Высшая школа », 1973. 224 с. (I—V, VII—IX, XII, XIII).
11. *Киселева Е. В.* Введение в теорию химической технологии электровакуумных материалов и приборов. Ч. I, Термодинамические расчеты (Introduction à la théorie de la technologie chimique des matériaux et appareils à vide. P. I. Calculs thermodynamiques). М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. 228 с.
12. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник задач и примеров по физической химии (Recueil d'exemples et de problèmes de chimie physique). Изд. 3-е. М., « Высшая школа », 1970. 493 с.
13. *Labowitz L. C., Arents J. S.* Physical Chemistry. Problems and Solutions. New York, Acad. Press, 1969.
14. *Лаптев Д. М.* Задачи и упражнения по термодинамике растворов (Recueil de problèmes et d'exercices de la thermodynamique des solutions). М., « Металлургия », 1965, 220 с.

15. *Knox J.* Physico-Chemical Calculations, 9th ed. London, Methuen, 1931.
16. *Парфенов Г. С.* Сборник примеров и задач по физической химии (Recueil d'exemples et de problèmes de chimie physique). М., Учпедгиз, 1960. 192 с.
17. *Плетенев С. А., Скляренко С. И.* Сборник примеров и задач по физической химии. (Recueil d'exemples et de problèmes de chimie physique). Изд. 3-е. М., ОНТИ, Главная редакция хим. лит-ры, 1936, 302 с. (II—IV, VII, X, XIII, XIV).
18. *Пономарева К. С.* Сборник задач по физической химии. (Recueil de problèmes de chimie physique). М., Металлургиздат, 1962. 232 с.
19. *Разухина Т. Н.* Задачи по химической термодинамике (Problèmes de thermodynamique chimique). М., Изд-во МГУ, 1965. 23 с.
20. *Сапожникова Н. В.* Сборник расчетных примеров и упражнений по физической химии (Recueil d'exemples et d'exercices de calcul de chimie physique). Ч. 1, 163 с.; Ч. 2, вып. 1, 64 с. вып. 2, 78 с. Свердловск, 1955—1957.
21. *Старк Б. В.* Расчеты по теории металлургических процессов (Calculs sur la théorie des processus métallurgiques). М.— Л., ОНТИ. Главная редакция лит-ры по черной металлургии, 1936. Ч. 1, 1936. 152 с.; Ч. II, 1936. 188 с.
22. *Hougen O. A., Watson K. M.* Industrial Chemical Calculations. The Application of Physico-chemical Principles and Data to Problems of Industry. 2nd ed. New York 1936 (III, VI, VII, IX, X, XIV).
23. *Babor J. A., Thiessen G. W.* How to Solve Problems in Physical Chemistry. 4th printing, New York, 1947.
24. *Bearman R. J., Chu B.* Problems in Chemical Thermodynamics. Addison. 1967. 240 p.
25. *Hocart R., Kern R.* Problèmes et calculs de chimie générale et de cristallochimie. Paris, Gauthier-Villars, 2-ième éd., 1967. 247 p.
26. *Hougen O. A., Watson K. M., Ragatz R. A.* Chemical Processes Principles, 2nd ed. New York, Willey, Vol. 1, 1956. 504 p. Vol. 2, 1959, pp. 505-1072.
27. *Smith N. O.* Chemical Thermodynamics. A Problems approach. New York. Reinhold. 1967. 278 p.
28. *Sullen L. G., Lange P. W., Gabrielson C. O.* Problems in Physical Chemistry. New York, Prentice-Hall, 1952.
Voir aussi (A10, 16, 27, 30, 47. 56; B2, 3, 4, 9, 10, 11, 21, 22, 47, 58, 61, 77, 78; D32).

D. LITTÉRATURE DE RÉFÉRENCE

1. *Виноградов Г. В., Красильщиков А. И.* Атлас номограмм по физической химии (Atlas des nomogrammes de chimie physique). М., Гостехиздат, 1940. 143 с. 205 л. номогр.
2*. *Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.* Основные термодинамические свойства неорганических и органических веществ (Propriétés thermodynamiques principales des corps inorganiques et organiques). М., « Химия », 1968. 472 с. (III, XIII).
3. *Perry J. H.* Chemical Engineers Handbook. 4th ed. New York, McGraw-Hill, 1950.
4. Справочник химика (Aide-mémoire du chimiste). Изд. 3-е. М., « Химия », т. 1, 1971, 1081 с.; т. 2, 1971, 1167 с.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин (Encyclopédie technique. Mémento des grandeurs physiques, chimiques et technologiques). Т. I — X. Ред. Л. К. Мартенс. М., «Советская энциклопедия », 1927—1933.
6. Chemical Processing Nomographs. D. S. Davis, ed. New York, Chemical Publ. Co. 1960, 255 p.
7*. *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Band II, Teil 4, Berlin, Springer Verlag, 1961.

Corps inorganiques

8*. *Верятин У. Д.* и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник (Propriétés thermodynamiques des corps inorganiques. Aide-mémoire). Общ. ред. А. П. Зефирова. М., Атомиздат, 1965. 460 с. (III, XIII).

9*. *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н.* Химическая термодинамика в цветной металлургии (Thermodynamique chimique en métallurgie des métaux non ferreux). Гос. изд-во черной и цветной металлургии, вып. 1, 1933. 172 с.; вып. 2, 1933. 298 с.; вып. 3, 1934. 341 с. (III, XIII).

10*. *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии (Thermodynamique chimique en métallurgie des métaux non ferreux). М., Металлургиздат, т. 1, 1960, 230 с.; т. 2, 1961, 262 с.; т. 3, 1963, 283 с.; т. 4, 1966, 427 с.; т. 5, 1973, 296 с.; т. 6, 1974, 312 с. М., « Металлургия » (III, XIII).

11. *Гурвич Л. В.* и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I. Вычисление термодинамических свойств. 1163 с.; Т. II, Таблицы термодинамических свойств (Propriétés thermodynamiques des corps individuels. V. I. Calcul des propriétés thermodynamiques. V. II. Tables des propriétés thermodynamiques). 916 с. М., Изд-во АН СССР, 1962 (III, XIII).

12. *Гурвич Л. В.* и др. Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания (Propriétés thermodynamiques des constituants des produits de combustion). Т. I — III. М., Изд-во АН СССР, 1956 (III, XIII).

13. *Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии (Constantes des corps pour les calculs thermodynamiques en géochimie et en pétrologie). М., « Наука », 1968, 144 с. (III, XIII).

14. *Крестовников А. Н.* и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций (ускоренные методы) [Guide pour les calculs des équilibres des réactions métallurgiques (méthodes rapides)]. М., Металлургиздат, 1963. 416 с. (XIII).

15. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде (Solubilité des corps inorganiques dans l'eau. Aide-mémoire). Справочник. Л., « Химия », 1972. 246 с.

16. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. И., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов) [Mémento des grandeurs thermodynamiques (pour les géologues)]. М., Атомиздат, 1971, 240 с. (III, XIII).

17. Термические константы веществ (Constantes thermiques des corps). Отв. ред. В. П. Глушко. М., ВИНИТИ, АН СССР, вып. I, 1965, 146 с.; вып. II, 1966. 96 с.; вып. III, 1968. 223 с.; вып. IV, ч. 1, 1970. 510 с.; ч. 2, 1971. 432 с.; вып. V, 1971. 532 с.; вып. VI, ч. I, 1972. 370 с.; ч. 2. 1973. 467 с.; вып. VII, ч. I, 1974. 344 с.; ч. 2, 1974, 428 с. (III, XIII).

18. Термические константы неорганических веществ (Constantes thermiques des corps inorganiques). Составители: Брицке Э. В. и др. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949. 1012 с. (III, XIII).

19. *Bichowsky F. R., Rossini F. R.* The Thermochemistry of the Chemical Substances. New York, Reinholds, 1936 (III, XIII).

20. *Hilsenrath J.* e.a. Tables of Thermal Properties of Gases (NBS, Circ. N 564). U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1953.

21. *Hilsenrath J., Messina C. G., Ewans W. H.* Tables of Ideal Gas Thermodynamic Functions for 73 Atoms and Their First and Second Ions to 10 000 °K. AFWL-TDR-64-44, Washington, 1964.

22. JANAF. Thermochemical Tables, Revised ed., The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 1963 (III, XIII).

23. JANAF. Thermochemical Tables. Ed. by D. R. Stull, Clearinghouse of Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Va., NPB-168-370, 1965 (III, XIII).
24. JANAF. Thermochemical Tables. Dow Chemical Company, 1965; First Addendum, 1966; Second Addendum, 1967; Third Addendum, 1968. Midland, Michigan (III, XIII).
25. Proceedings of the Symposium on High Temperature — a Tool for the Future, Berkeley, Calif., June, 1956, Stanford Research Institute, Palo Alto, Calif. (III, XIII).
26. *Rossini F. D.* e.a. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. NBS, Circ. N 500, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 1952, 1268 p. (III, XIII).
27. *Schick H. L.* Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, Vol. 1, 2. Academic Press, New York — London, 1966. (III, XIII).
28. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Material. Thermodynamics, New York — Toronto — London, McGraw-Hill, 1950, Papers 3—7 (III, XIII).
29. *Wagman D. D., Evans W. H.* Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Series III, U.S.N.B.S., Washington, D.C., 1947—1956. (III, XIII).
30. *Wagman D. D.* e.a. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. NBS tech. Notes, N 270—1 (1965); N 270—2 (1966); N 270—3 (1968), 264 p.; N 270—4 (1969) 141 p.; N 270—5 (1971) 37 p.; N 270 — 6 (1971) 106 p.; N 270—7 (1973) 75 p. Washington, USA (III, XIII).
31. *Zwolinski B. J.* e.a. Selected Values of Properties of Chemical Compounds. Thermodynamic Research Center Data Project, Texas A and M University, College Station, Tex., 1966.
Voir aussi (B2, 4, 12, 14, 27, 34, 42, 43, 54, 61, 62, 85, 86, 92, 104, 105, 108, 115).

Corps organiques

32. *Введенский А. А.* Физико-химические константы органических соединений (Constantes physico-chimiques des composés organiques). Л., Госхимиздат, 1961. 124 с. (III, XIII).
33. *Fox D., Labes M. and Weissberger A* (Eds.) Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 1. New York, Interscience, Wiley, 1965.
34. *Cox J. D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, London, New York, Academic Press, 1970 (III, XIII).
35. *Janz G. J.* Thermodynamic Properties of Organic Compounds, New York, 1967.
36. *Rossini F. D.* e.a. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Americ. Petrol. Inst., Pittsburgh, Pa., Carnegie Press, 1953, 1050 p. (III, XIII).
37. *Scott D. W., McCullough J. P.* The Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Substances. 1—2, Washington. Gov. Print. Off. 1961—1970.
38. *Timmermans J.* Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. New York. Elsevier. Vol. 1. 1950. 693 p.; Vol. 2, 1965, 482 p.
39. *Timmermans J.* The Physico-Chemical Constants of Binary System in Concentrated Solutions. New York, London, Interscience publ. Vol, 1, 1959, 1259 p.; Vol. 2, 1959, 1272 p.; Vol. 3, 1960, 1322 p.
40. *Zwolinski B. J.* (Ed.) Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A and M. University, College Station, Tex., 1966 (III, XIII).
Voir aussi (B3, 4, 9, 10, 32, 34, 41, 47, 54, 55, 58, 61, 72, 105, 115).

Groupes séparés de substances

41. *Айвазов Б. В.* и др. Физико-химические константы сераорганических соединений (Constantes physico-chimiques des composés sulfuroorganiques). М., « Химия », 1964. 280 с.
42. *Алемасов В. Е.* и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов горения (Propriétés thermodynamiques et thermophysiques des produits de combustion). Т. 1. Методы расчета. М., ВИНИТИ. АН СССР, 1971. 266 с.
43. *Антонова М. М.* Свойства гидридов. Справочник (Propriétés des hydrures. Aide-mémoire). Киев, « Наукова думка », 1965. 62 с.
44. *Войтович Р. Ф.*, Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики (Composés difficilement fusibles. Caractéristiques thermodynamiques). Киев, « Наукова думка », 1971. 220 с.
45. *Галкин Н. П.*, *Туманов Ю. Н.*, *Бутылкина Ю. П.* Термодинамические свойства неорганических фторидов. Справочник (Propriétés thermodynamiques des fluorures inorganiques. Aide-mémoire). М., Атомиздат, 1972. 143 с.
46. *Клименко А. П.* и др. Термодинамические свойства легких углеводородов парафинового ряда (Propriétés thermodynamiques des hydrocarbures légers de la série paraffinique). Киев, Изд-во АН УССР, 1960. 96 с.
47. *Крестовников А. Н.*, *Шахов А. С.* Физико-химические и термодинамические свойства редких элементов (Propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des éléments rares). М., Металлургиздат, Т. I, 1939; Т. II, 1943. 288 с. (III, XIII).
48. *Лебедев Ю. А.*, *Мирошниченко Е. А.*, *Кнобель Ю. К.* Термохимия нитросоединений (Thermochimie des composés nitrés). М., « Наука », 1970. 168 с.
49. *Лельчук С. А.*, *Тубянская В. С.* Физико-химические свойства некоторых кремнийорганических соединений (Propriétés physico-chimiques de quelques composés organosiliciés.) М., Госхимиздат, 1961. 39 с.
50. *Оболенцев Р. Д.* Физические константы углеводородов жидких топлив и масел (Constantes physiques des hydrocarbures des combustibles et huiles liquides). Изд. 2-е. М.— Л., Гостоптехиздат, 1953. 446 с.
51. *Петренко И. Г.*, *Филиппова В. И.*, Термодинамика реакций кислородсодержащих органических соединений алифатического ряда. Справочник (Thermodynamique des réactions des composés organiques oxygénés de la série aliphatique. Aide-mémoire). М., « Наука », 1970. 172 с.
52. *Петренко И. Г.*, *Филиппова В. И.* Термодинамика реакций превращения углеводородов C_1 — C_5 (Thermodynamique des réactions de transformation des hydrocarbures C_1 — C_5). М., « Химия », 1972, 152 с.
53. *Ривкин С. Л.* Термодинамические свойства воздуха и продуктов сгорания топлив (Propriétés thermodynamiques de l'air et des produits de combustion des combustibles). Изд. 2-е. М.— Л., Госэнергоиздат, 1962. 104 с.
54. *Ривкин С. Л.* Термодинамические свойства газов. (Propriétés thermodynamiques des gaz). Изд. 3-е. М., « Энергия » 1973. 287 с.
55. *Самсонов Г. В.* Бертоллиды (Les berthollides). Киев. « Наукова думка », 1966, 110 с.
56. *Самсонов Г. В.* Неметаллические нитриды (Les nitrures non métalliques). М., « Металлургия », 1969. 264 с.
57. *Самсонов Г. В.* Нитриды (Les nitrures). Киев. « Наукова думка », 1969. 380 с.
58. *Самсонов Г. В.* Тугоплавкие гидриды (справочник по свойствам и применению) [Hydrures difficilement fusibles (Mémento des propriétés et de l'application). М., Металлургиздат, 1963.

59. *Самсонов Г. В., Бондарев В.Н.* Германиды (Les germaniures). М., « Металлургия », 1968. 220 с.
60. *Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л.* Фосфиды (Les phosphures). Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 128 с.
61. *Самсонов Г. В., Дроздова С. В.* Сульфиды (Les sulfures). М., « Металлургия », 1972. 303 с.
62. *Самсонов Г. В., Перминов В. П.*, Магниды (Les magnures). Киев, « Наукова думка », 1971. 343 с.
63. *Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н.* Алюминиды (Les aliminiures). Киев, « Наукова думка », 1965. 242 с.
64. *Славинский М. П.* Физико-химические свойства элементов (Propriétés physico-chimiques des éléments). М., Металлургиздат, 1952. 764 с.
65. *Janz G. J.* Molten Salts. Handbook. New York, Academic Press, 1967.
66. Таблицы термодинамических свойств газов (Tableaux des propriétés thermodynamiques des gaz). М.— Л., Госэнергоиздат, 1953. 268 с.
67. Теплофизические свойства веществ. Справочник (Propriétés thermophysiques des corps. Aide-mémoire). Ред. Н. Б. Варгафтик. М.— Л., Госэнергоиздат, 1956. 368 с.
68. Термические свойства кремнийорганических соединений (Propriétés thermiques des composés organosiliciés). М., НИИТЭХИМ, 1973. 168 с.
69. *Томановская В. Ф., Колотова Б. Е.* Фреоны. Свойства и применение (Les fréons. Propriétés et application). Л., « Химия », 1970. 182 с.
70. *Трегер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А.* Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений. (Propriétés physico-chimiques des composés chloraliphatiques. Aide-mémoire). Л., « Химия », 1973. 184 с.
71. *Wicks C. E., Block F. E.* Thermodynamic Properties of 65 Elements, Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides. U.S. Bur. Mines Bull., 605, 1963.
72. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. (Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures individuels). М., Гостоптехиздат. Вып. I, 1945, 287 с.; вып. 2, 1947. 322 с.; вып. 3, 1951. 539 с.; вып. 4, 1953. 436 с.; вып. 5, 1954. 490 с.; вып. 6, 1957. 735 с. Рекомендуемые значения, 1960. 412 с.
73. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова (Propriétés physico-chimiques des oxydes. Aide-mémoire). М., « Металлургия », 1969. 455 с.
74. Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова (Propriétés physico-chimiques des éléments. Aide-mémoire). Киев, « Наукова думка », 1965. 807 с.
75. *Филянд М. А., Семенова Е. И.* Свойства редких элементов (справочник) (Propriétés des éléments rares. Aide-mémoire). М., Металлургиздат, 1953. 415 с.
76. *Bride B. J., Heimal S., Ehlers J. G., Gordon S.* Thermodynamic Properties to 6000 K for 210 Substances Involving the First 18 Elements, Washington, 1963.
77. *Edmister W. C.* Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Houston, Texas, Gule Publishing Company, 1961, 311 p.
78. *Glassner A.* The thermochemical Properties of the Oxydes, Fluorides and Chlorides to 2500 °K. Washington off., 1957. 5 p.
79. *Hultgren R., Kelley K. K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York — London, Wiley, 1963, 163 p.
80. *Hultgren R.* e.a. Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements. Metal Park (Ohio). Amer. Soc. for Metals. 1973. 636 p.
81. *Hultgren R.* e.a. Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Metal Park (Ohio). Amer. Soc. for. Metals. 1973. 1435 p.

82. *Kubaschewski O., Evans E. L.* Metallurgical Thermochemistry, 3 th ed., London, Pergamon Press, 1958, 426 p.
83. *Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B.* Metallurgical Thermochemistry. 4 th ed., Oxford, Pergamon press, 1967. 495 p.
84. *Mills K. C.* Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. London, Butterworth, 854 p.
85. *Montgomery R. L.* Thermodynamics of Rare-Earth Compounds, Bur. Mines Rep. Invest. 5488, 1959. 23 p.
86. *Rand M. H., Kubaschewski O.* The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, New York, Interscience, 1963, 96 p.
87. *Rossini F. D.* e.a. Properties of Titanium compounds and related substances. Washington, Gov. Print. Off, 1956, 448 p.

Corps séparés

88. *Васьков Е. Т., Панайотти В. И.* Термодинамические свойства фреона-20 (Propriétés thermodynamiques du fréon-20). Л., Ленинградский технол. ин-т холодильной промышленности, 1968. 26 с.
89. *Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара (Tableaux des propriétés thermophysiques de l'eau et de la vapeur d'eau). М., Изд. стандартов, 1969. 408 с.
90. *Вукалович М. П., Алтунин В. В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода (Propriétés thermophysiques du bioxyde de carbone). М., Атомиздат, 1965. 455 с.
91. *Загорученко В. А., Журавлев А. М.* Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана (Propriétés thermophysiques du méthane gazeux et liquide). М., Стандартгиз, 1969. 236 с.
92. *Калафати Д. Д., Румшитский Л. З.* Термодинамические свойства углекислого газа (Propriétés thermodynamiques du gaz carbonique). М., МЭИ, 1957. 30 с.
93. *Перельштейн И. И.* Термодинамические свойства шестифтористой серы (Propriétés thermodynamiques du hexafluorure de soufre). М., Госторгиздат, 1961. 47 с.
94. *Перельштейн И. И.* Таблицы и диаграммы термодинамических свойств фреонов-12, 13, 22 (Tableaux et diagrammes des propriétés thermodynamiques des fréons-12, 13, 22). М., Всес. научно-исслед. ин-т холод. промышл., 1971. 91 с.
95. Свойства жидкого и твердого водорода. Справочный обзор (Propriétés de l'hydrogène solide et liquide. Aperçu de référence). М., Стандартгиз, 1969.
96. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена (Propriétés thermodynamiques et de transport de l'éthylène et du propylène). М., Стандартгиз, 1971. 183 с.
97. *Шпильрайн Э. Ж.* и др. Теплофизические свойства щелочных металлов (Propriétés thermophysiques des métaux alcalins). М., Стандартгиз, 1970. 487 с.
98. *Parker V. B., Wagman D. D., Ewans W. H.* NBS Technical Notes 270—6. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for the Alkaline Earth Elements, 1971.

Propriétés particulières

99. *Белоусов В. П., Морачевский А. Г.* Теплоты смешения жидкостей. Справочник (Chaleurs de mélange des liquides. Aide-mémoire). Л., « Химия », 1970. 253 с.

100. *Виноградов Г. В.* Номограммы пересчета концентраций. (Nomogrammes de conversion des concentrations). М.— Л., Госхимиздат, 1948. 40 с. (VIII).
101. *Гурвич Л. В.* и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник (Energies de rupture des liaisons chimiques. Potentiels d'ionisation et affinité électronique. Aide-mémoire). М.— Л., « Наука », 1974. 352 с.
102. *Коган В. Б.*, *Фридман В. М.*, *Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие (Equilibre entre le liquide et la vapeur. Manuel de référence). Кн. 1, 640 с.; кн. 2, 641—1426 с., М.— Л., « Наука », 1966.
103. *Latimer W. M.* The Oxydation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed. Englewood Cliffs, N.Y., Prentice-Hall, 1952.
104*. *Несмеянов Ан. Н.* Давление пара химических элементов (Pression de la vapeur des éléments chimiques). М., Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
105. *Огородников С. К.*, *Лестева Т. М.*, *Коган В. Б.* Азеотропные смеси. Справочник (Mélanges azéotropes. Aide-mémoire). Л. « Химия », 1971, 848 с. (X).
106. Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах (Equilibre entre le liquide et la vapeur dans les systèmes binaires et à plusieurs constituants. Aide-mémoire). Составители: Коган В. Б., Фридман В. М., М.— Л., Госхимиздат, 1957 (X).
107. Справочник по растворимости (Mémento de solubilité). Составители: Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В., М.— Л., Изд-во АН СССР, Т. 1, кн. 1, 1961; кн. 2, 1962; т. II кн. 1, 2, 1963; т. III, кн. 1, 2, 3, 1969—1970 (IX).
108. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем (Mémento des données expérimentales sur la solubilité des systèmes eau — sel à plusieurs constituants). Составители: Здановский А. Б., Ляховская Е. И., Шлеймович Р. Э., М.— Л., Госхимиздат, Т. I, 1953; Т. II, 1954.
109. *Stull D. R.* Vapour Pressure of Pure Substances. Ind. Eng. Chem. 39, 4: 517, 1947.
110. *Хорсли Л.* Таблицы азеотропных смесей. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1961. 290 с. (X) (voir n° 115).
111. *Чернобаэв Д. О.*, *Животовський А. Г.* Теплоємність газів (Capacité calorifique des gaz). Київ АН УССР, 1938 (III, XIII).
112. *Чернобаэв Д. О.*, *Животовський А. Г.*, Константі рівноваги газовых реакцій (Constantes d'équilibre des réactions gazeuses). Київ, АН УССР, 1939 (XIII).
113. *Яцимирский К. Б.*, *Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений (Constantes d'instabilité des composés complexes). М., Изд-во АН СССР, 1959. 207 с. (XIII).
114. *Coughlin J. P.* Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy. XII. Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides. U.S. Bur. Mines Bull., 542, 1954, 80 p.
115. *Horsley L. H.* Azeotropic Data, vol. 1, 1952, 328 p.; vol. 2, 1962, 100 p.; vol. 3, 1973, 628 p.
116. *Kelley K. K.* Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XIII. High Temperature Heat-Content, heat Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds. U.S. Bur. Mines Bull., 584, 1960, 232 p.
117. *Kelley K. K.*, *King E. G.* Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy. XIV. Entropies of the Elements and Inorganic Compounds. U.S. Bur. Mines Bull. 592, 1961, 149 p.

APPENDICES

APPENDICE 1

Capacités calorifiques, enthalpies et énergies de Gibbs de formation standards et entropies standards de certains corps simples, des composés et des ions *

Corps	Capacité calorifique				$(C_P^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH_{298}°, kcal/mole	ΔG_{298}°, kcal/mole	S_{298}°, u.e.
	Coefficients de l'équation $C_P = \varphi(T)$			Intervalle de température recommandé, K				
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$					
I. Corps simples								
Ag (c)	5,09	2,04	0,36	273 à 1234	6,06	0	0	10,17
Al (c)	4,94	2,96	—	273 à 931,7	5,82	0	0	6,775
As (c)	5,23	2,22	—	298 à 1100	5,90	0	0	8,51
As_2 (g)	8,93	—	0,52	298 à 2000	8,39	46,3	34,12	57,89
Au (c)	5,66	1,24	—	298 à 1336	6,07	0	0	11,33
B (c)	4,01	2,16	1,79	298 à 1700	2,65	0	0	1,40
Ba, α (c)	5,69	3,60	—	298 à 643	6,71	0	0	14,5
Be (c)	4,58	2,12	1,14	298 à 1556	3,93	0	0	2,28
Bi (c)	4,49	5,40	—	298 à 544,5	6,22	0	0	13,6
Br (g)	4,90	0,22	—	298 à 3500	4,968	26,73	19,69	41,803
Br_2 (g)	8,92	0,12	0,30	331 à 3000	8,617	7,387	0,749	58,645
Br_2 (l)	18,09	—	—	298 à 331	18,09	0	0	36,38
C (c), diamant	2,27	3,06	1,54	298 à 1200	1,462	0,437	0,677	0,566
C (c), graphite	4,03	1,14	2,04	298 à 2500	2,04	0	0	1,372
Ca, α (c)	5,31	3,33	—	298 à 713	6,30	0	0	9,97
Cd, α (c)	5,31	2,94	—	298 à 594,1	6,22	0	0	12,37
Ce (c)	5,70	3,98	—	298 à 1027	6,44	0	0	15,3
Cl (g)	5,53	0,16	0,23	298 à 5000	5,22	28,993	25,174	39,455
Cl_2 (g)	8,85	0,16	0,68	298 à 3000	8,112	0	0	53,293
Co, α (c)	4,74	4,00	—	298 à 700	5,93	0	0	7,18

Cr (c)	4,16	3,62	0,30	298 à 2176	5,58	0	0	5,65
Cs (c)	1,96	18,2	—	273 à 301,5	7,50	0	0	20,16
Cu (c)	5,41	1,50	—	298 à 1357	5,84	0	0	7,923
D (g)	4,968	—	—	—	4,968	52,985	49,364	29,455
D_2 (g) [a]	6,830	0,210	—	298 à 1500	6,978	0	0	34,622
F (g)	5,11	—0,04	—0,31	298 à 5000	5,436	19,00	14,92	37,92
F_2 (g)	8,26	0,60	0,84	298 à 2500	7,49	0	0	48,45
Fe, α (c)	3,04	7,58	—0,60	298 à 1033	5,97	0	0	6,49
Ga (c)	5,70	0,25	0,13	100 à 302,9	6,23	0	0	9,82
Ge (c)	5,98	0,82	0,56	298 à 1210,4	5,59	0	0	7,44
H (g)	4,968	—	—	—	4,968	52,098	48,582	27,391
H_2 (g)	6,52	0,78	—0,12	298 à 3000	6,891	0	0	31,195
HD (g) [b]	6,991	—0,274	—	298 à 1500	6,98	0,082	—0,346	34,345
Hf (c)	5,61	1,82	—	298 à 1400	6,15	0	0	10,41
Hg (l)	6,44	—	—0,19	298 à 629,9	6,688	0	0	18,14
In (c)	4,59	6,04	—	298 à 429,3	6,39	0	0	13,82
Ir (c)	5,56	1,42	—	298 à 2727	6,00	0	0	8,48
I (g)					4,968	25,516	16,78	43,182
I_2 (c)	9,59	11,90	—	298 à 386,8	13,01	0	0	27,76
I_2 (g)	8,94	0,14	0,17	456 à 3000	8,817	14,922	4,629	62,284
K (c)	1,34	19,40	—	298 à 336,4	7,07	0	0	15,34
Li (c)	1,64	11,10	0,84	298 à 453,7	5,91	0	0	6,75
Mg (c)	4,97	3,04	—0,04	298 à 932	5,95	0	0	7,81
Mn, α (c)	5,70	3,38	0,37	298 à 1000	6,28	0	0	7,65
Mo (c)	5,18	1,66	—	298 à 2890	5,75	0	0	6,85
N (g)	4,968	—	—		4,968	112,981	108,888	36,613
N_2 (g)	6,83	0,90	0,12	298 à 3000	6,961	0	0	45,769
Na (c)	4,02	9,04	—	298 à 371,0	6,75	0	0	12,24
Ni, α (c)	4,06	7,04	—	298 à 633	6,23	0	0	7,14
Ni, β (c)	6,00	1,80	—	633 à 1725	—	0	—	—
O_2 (g)	7,16	1,00	0,40	298 à 3000	7,015	0	0	49,005
O_3 (g)	9,86	2,46	—1,32	298 à 2000	9,38	34,0	38,90	57,08
Os (c)	5,69	0,88	—	298 à 3000	5,90	0	0	7,8
P (c), blanc	5,70	—	—	273 à 317	5,70	0	0	9,82

* Le tableau a été principalement composé d'après les données de [B 34, 72 ; D 2, 16, 17].

Suite

Corps	Capacité calorifique: Coefficients de l'équation $C_p = \varphi(T)$			Capacité calorifique: Intervalle de température recommandé, K	$(C_p^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH°_{298}, kcal/mole	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, u.e.
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$					
P (c), rouge	4,74	3,90	—	298 à 800	5,07	—4,15	—2,847	5,45
P (g)	4,968	—	—		4,968	75,637	66,944	38,788
P_2 (g)	8,31	0,46	0,72	298 à 2000	7,66	34,38	24,705	52,00
P_4 (g)	18,93	0,86	2,81	298 à 1500	16,05	14,104	5,872	66,89
Pb (c)	5,29	2,80	—0,23	298 à 600,6	6,32	0	0	15,49
Pd (c)	5,80	1,38	—	298 à 1828	6,18	0	0	9,00
Pt (c)	5,81	1,26	—0,06	298 à 2043	6,18	0	0	9,93
Rb (c)	3,27	13,1	—	273 à 312,6	7,38	0	0	18,22
S (c), monocl.	3,56	6,96	—	368,6 à 392	5,65	0,071	0,090	7,78
S (c), rhomb.	3,58	6,24	—	298 à 368,6	5,42	0	0	7,63
S (g)	5,26	—0,10	—0,36	298 à 2400	5,658	65,222	55,546	40,084
S_2 (g)	8,72	0,16	0,90	298 à 3000	7,76	30,477	18,778	54,50
Sb (c)	5,51	1,74	—	273 à 903	6,03	0	0	10,92
Se (c)	3,30	8,80	—	298 à 491	6,06	0	0	10,07
Se (g)	5,13	0,36	0,22	298 à 2000	4,976	54,412	44,829	42,212
Se_2 (g)	8,73	0,32	0,34	298 à 3000	8,46	33,136	21,186	60,22
Si (c)	5,70	0,70	1,04	298 à 1688	4,79	0	0	4,50
Sn (c), blanc	5,16	4,34	—	298 à 505	6,45	0	0	12,32
Sn (c), gris					6,16	—0,5	0,03	10,55
Sr, α (c)	5,71	2,66	—	298 à 862	6,3	0	0	12,5
Te (c)	4,57	5,28	—	298 à 723	6,16	0	0	11,83
Th, α (c)	5,17	4,56	—	298 à 1673	6,53	0	0	12,76
Ti, α (c)	5,25	2,52	—	298 à 1155	5,98	0	0	7,32
Tl, α (c)	5,26	3,46	—	298 à 507	6,29	0	0	15,34
U, α (c)	3,87	7,32	—0,49	298 à 941	6,61	0	0	12,02
V (c)	4,90	2,58	—0,20	298 à 2190	5,95	0	0	6,91
W (c)	5,74	0,76	—	298 à 3000	5,80	0	0	7,80
Zn (c)	5,35	2,40	—	298 à 692,7	6,08	0	0	9,95
Zr, α (c)	6,65	1,11	0,864	298 à 1136	6,06	0	0	9,32

II. Composés inorganiques

AgBr (c)	7,93	15,40	—	298 à 703	12,5	—24,06	—23,24	25,6
AgCl (c)	14,88	1,00	2,70	298 à 728	12,14	—30,73	—26,25	22,97
AgF (c)					11,5	—49,2	—44,91	20,0
AgI (c)	5,82	24,10	—	298 à 423	13,62	—14,80	—15,86	27,6
$AgNO_3$, α (c)	8,76	45,20	—	273 à 433	22,24	—29,76	—8,08	33,68
Ag_2CO_3 (c)	19,57	24,36	—	298 à 500	26,88	—120,96	—104,5	40,0
Ag_2O (c)	11,13	15,48	—	298 à 500	15,74	—7,44	—2,69	28,91
Ag_2S, α (c)	10,13	26,40	—	298 à 452	18,29	—7,84	—9,76	34,42
Ag_2SO_4 (c)	23,1	27,9	—	298 à 930	31,4	—171,42	—148,10	47,76
$AlCl_3$ (c)	13,25	28,00	—	273 à 465,6	21,75	—168,3	—150,23	26,12
Al_2O_3, α (c), corindon	27,49	2,82	8,38	298 à 1800	18,89	—400,5	—378,17	12,17
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (c), cyanite	41,05	6,98	12,46	298 à 1500	29,10	—620,1	—584,16	20,02
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (c), sillimanite	39,30	8,04	11,02	298 à 1500	29,3	—618,8	—583,74	22,97
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (c), andalousite	41,22	6,24	12,22	298 à 1600	29,34	—619,6	—584,33	22,28
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (c), mullite	111,29	13,06	33,22	298 à 2000	77,94	—1630,0	—1538,35	60,78
$Al_2(SO_4)_3$ (c)	87,55	14,96	26,88	298 à 1100	62,0	—822,61	—741,13	57,17
$AsCl_3$ (g)	19,72	—0,10	1,46	298 à 2000	18,04	—64,8	—61,68	77,97
AsH_3 (g)	10,07	5,42	2,20	298 à 2000	9,22	15,87	16,47	53,29
As_2O_3 (c)	8,37	48,6	—	298 à 548	22,86	—159,2	—140,6	27,89
As_2O_5 (c)					27,85	—221,42	—187,33	25,2
As_4O_6 (c)	16,74	97,2			48,7	—319,0	—281,66	55,8
BCl_3 (g)	18,45	0,80	3,28	298 à 2500	15,0	—96,51	—92,89	69,22
B_2O_3 (c)	15,88	14,81	0,49	298 à 723	15,00	—304,23	—285,33	12,90
B_4C (c)	22,99	5,40	10,72	298 à 1700	12,62			6,48
$BaCl_2$ (c)	17,00	3,34	—	298 à 1198	17,96	—205,0	—193,2	29,56
$BaCO_3$ (c), withérite	21,50	11,06	3,91	298 à 1079	20,40	—297,5	—278,4	26,8
BaF_2 (c)	13,98	10,20	—	298 à 1300	17,02	—286,9	—274,5	23,03
$Ba(NO_3)_2$ (c)	30,05	35,70	4,01	298 à 850	36,18	—237,06	—190,0	51,1
BaO (c)	11,79	1,88	0,88	298 à 2000	10,82	—139,06	—132,0	16,8
$BaSO_4$ (c)	33,80	—	8,43	298 à 1300	24,32	—350,2	—323,4	31,6
BeH_2 (g)					6,985	76,77	69,51	42,24
BeO (c)	8,69	3,62	3,25	298 à 1000	6,10	—143,1	—136,12	3,38
$BiCl_3$ (c)	—89,01	191,98	—53,33	298 à 503	26	—90,51	—74,84	41

Suite

Corps	Capacité calorifique: Coefficients de l'équation $C_p = \varphi(T)$			Capacité calorifique: Intervalle de température recommandé, K	$(C_p^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH°_{298}, kcal/mole	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, u.e.
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$					
Bi_2O_3 (c)	24,74	8,00	—	298 à 800	27,13	—138,1	—118,87	36,2
Bi_2S_3 (c)	28,90	6,10	—	298 à 1000	29,15	—37,2	—36,5	47,9
CCl_4 (g)	23,34	2,30	3,60	298 à 1500	19,87	—24,6	—14,50	74,07
CN (g)	6,60	1,24	—	298 à 2000	6,97	102,28	95,09	48,41
C_2N_2 (g)	14,90	3,20	2,04	298 à 2000	13,58	73,89	71,12	57,79
CO (g)	6,79	0,98	0,11	298 à 2500	6,958	—26,416	—32,778	47,214
CO_2 (g)	10,57	2,10	2,06	298 à 2500	8,87	—94,052	—94,259	51,07
$COCl_2$ (g)	16,051	2,894	2,159	298 à 1000	13,79	—52,80	—49,41	67,81
COS (g)	11,33	2,18	1,83	298 à 1800	9,92	—33,9	—40,40	55,32
CS_2 (g)	12,45	1,60	1,80	298 à 1800	10,37	27,74	15,75	56,83
CaC_2, α (c)	16,40	2,84	2,07	298 à 720	14,94	—14,1	—15,32 *	16,8
CaC_2, β (c)	15,40	2,00	—	720 à 1500				
$CaCO_3$ (c), calcite	24,98	5,24	6,20	298 à 1200	19,57	—288,45	—269,78	22,2
$CaCl_2$ (c)	17,18	3,04	0,60	298 à 1055	17,35	—191,1	—173,91 *	27,2
CaF_2, α (c)	14,30	7,28	0,47	298 à 1424	16,02	—290,3	—277,7	16,46
CaH_2 (c)						—44,5	—32,6 *	10
CaO (c)	11,67	1,08	—1,56	298 à 1800	10,24	—151,79	—144,3	9,50
$CaO \cdot Al_2O_3$ (c)	36,0	59,6	7,96	298 à 1800	28,83	556,0	—527,9	27,3
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ α (c), anorthite	64,42	13,70	16,89	298 à 1700	50,46	—1009,54	—955,9	48,4
$3CaO \cdot Al_2O_3$ (c)	62,28	4,58	12,01	298 à 1800	50,14	—857,45	—815,35	49,1
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (c), hélénite	63,74	8,00	15,12	298 à 1700	49,10	—952,9	—904,6	47,4
$CaO \cdot B_2O_3$ (c)	31,02	9,76	8,07	298 à 1435	24,85	—485,41	—459,90	25,1
$2CaO \cdot B_2O_3$ (c)	43,75	11,50	10,69	298 à 804	35,16	—653,54	—620,59	34,7
$3CaO \cdot SiO_2$ (c)	49,85	8,62	10,15	298 à 1800	41,08	—700,09	—665,15	40,3
$Ca(OH)_2$ (c)	19,07	10,80	—	298 à 700	20,91	—235,71	—214,77	19,93
$CaMg(SiO_3)_2$ (c), diopside	52,87	7,84	15,74	298 à 1600	39,80	—766,2	—724,5	34,2
$Ca(NO_3)_2$ (c)	29,37	36,80	4,13	298 à 800	35,70	—224,00	—177,34	46,2

CaS (c)	10,20	3,80	—	298 à 1000	11,33	—115,3	—114,1	13,5
$CaSO_4$ (c), anhydride	16,78	23,60	—	298 à 1468	23,82	—342,42	—315,56	25,5
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (c), gypse	21,84	76,00	—	298 à 400	44,5	—483,06	—429,19	46,36
$CaSiO_3$ (c), wollastonite	26,64	3,60	6,52	298 à 1450	20,38	—390,76	—370,30	19,6
Ca_2SiO_4, β (c)	34,87	9,74	6,26	298 à 970	30,74	—551,49	—524,00	30,5
$Ca_3(PO_4)_2$, α (c)	48,24	39,68	5,00	298 à 1373	55,35	—986,2	—929,7	57,6
$CdBr_2$ (c)					18,32	—75,35	—70,71	33,18
$CdCO_3$ (c)						—180,36	—166,2	23
$CdCl_2$ (c)	14,64	9,60	—	273 à 841	17,84	—93,40	—82,04	27,55
CdO (c)	9,78	2,02	—	298 à 2086	10,43	—61,9	—54,81	13,1
$Cd(OH)_2$ (c)						—134,2	—113,23	22,24
CdS (c)	12,90	0,90	—	298 à 1273	11,31	—37,5	—36,61	17,0
$CdSO_4$ (c)	18,48	18,5	—	298 à 1273	23,81	—223,33	—196,91	29,41
ClO_2 (g)	11,54	1,80	1,85	298 à 1500	10,03	25	29,24	61,43
Cl_2O (g)	12,71	0,80	1,86	298 à 2000	10,85	18,3	22,52	63,63
$CoCl_2$ (c)	14,41	14,60	—	298 à 1000	18,76	—74,1	—63,88	26,21
CoS (c)	10,60	2,51	—	298 à 1373	11,3	—19,8	—20,2	14,9
$CoSO_4$ (c)	30,10	9,92	—	298 à 1200	24,67	—212,46	—187,19	28,07
$CrCl_2$ (c)	17,20	3,90	1,20	298 à 1000	17,01	—94,56	—85,15	26,09
Cr_2O_3 (c)	28,53	2,20	3,736	298 à 1800	28,38	—272,7	—253,2	19,4
CsCl (c)	12,18	12,28	4,56	298 à 740,5	12,54	—103,97	—97,23	24,18
CuBr (c)	12,80	1,58	—	298 à 761	13,08	—24,74	—23,80	22,97
CuCl (c)	5,88	19,20	—	298 à 703	11,6	—32,81	—28,70	20,8
$CuCl_2$ (c)	15,42	12,00	—	298 à 800	17,18	—51,52	—40,07	25,83
CuI (c)	12,1	2,86	—	298 à 675	12,9	—16,26	—16,65	23,1
CuO (c)	11,53	1,88	1,76	298 à 1400	10,11	—38,72	—30,92	10,19
CuS (c), covelline	10,6	2,64	—	298 à 1273	11,43	—12,7	—12,80	15,9
$CuSO_4$ (c)	18,77	17,20	—	273 à 900	23,63	—184,25	—158,17	26,1
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (c)					67,2	—544,78	—449,30	71,8
Cu_2O (c)	14,08	5,88	0,76	298 à 1515	15,21	—41,39	—35,98	22,21
Cu_2S, α (c)	9,38	31,2	—	273 à 376	18,24	—19,0	—20,6	28,9
D_2O (g)	7,69	2,96	0,34	298 à 2200	8,207	—59,561	—56,060	47,381
D_2O (l)					20,15	—70,411	—58,192	18,14
F_2O (g)	12,48	0,98	2,16	298 à 1500	10,35	6,0	10,15	59,03
$FeCO_3$ (c), sidérite	11,63	26,8	—	298 à 885	19,63	—180,0	—162,6	22,97

* Calculé par l'auteur.

Suite

Corps	Capacité calorifique: Coefficients de l'équation $C_P = \varphi(T)$			Intervalle de température recommandé, K	$(C_P^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH°_{298}, kcal/mole	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, u.e.
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$					
$FeCl_2$ (c)	18,94	2,08	1,17	298 à 950	18,25	—81,68	—72,26	28,2
$Fe_{0,95}O$ (c), wustite	11,66	2,00	0,67	298 à 1650	11,50	—63,64	—58,59	13,74
$Fe(OH)_2$ (c)					23,2	—135,8	—115,57	21
FeS, α (c)	5,19	26,40	—	298 à 411	12,08	—24,0	—24,09	14,41
FeS, β (c)	10,95	3,80	—	411 à 1468	13,0	—21,35	—21,0 *	
FeS_2 (c), pyrite	17,88	1,32	3,05	298 à 1000	14,86	—39,0	—36,29	12,65
$FeSO_4$ (c)					24,04	—221,7	—195,93	25,7
FeSi (c)	10,72	4,30	—	298 à 900	11,6	—18,3	—18,3	11,0
$FeTiO_3$ (c), ilménite	27,87	4,36	4,79	298 à 1640	23,78	—299,55	—277,05	25,3
Fe_2O_3 (c), hématite	23,49	18,60	3,55	298 à 950	24,8	—196,5	—176,95	20,9
Fe_2SiO_4 (c)	36,51	9,36	6,70	298 à 1490	31,76	—353,2	—329,11	34,7
Fe_3C α (c)	19,64	20,00	—	298 à 463	25,3	6,0	4,49	25,9
Fe_3C, β (c)	25,62	3,00	—	463 à 1500	—	5,5	4,5 *	
Fe_3O_4 (c), magnétite	39,92	18,86	10,01	298 à 1100	36,04	—267,0	—242,39	34,94
HBr (g)	6,41	1,24	—0,15	298 à 2000	6,965	—8,67	—12,75	47,464
HCN (g)	8,92	3,10	1,12	298 à 2000	8,57	32,2	29,7	48,21
HCl (g)	6,27	1,24	—0,30	298 à 2000	6,963	—22,06	—22,78	44,644
HF (g)	6,55	0,72	—0,17	298 à 4000	6,964	—64,7	—65,2	41,51
HI (g)	0,39	1,42	—0,14	298 à 2000	6,967	6,35	0,425	49,35
HNO_3 (l)					26,26	—41,62	—19,322	37,20
H_2O (g)	7,30	2,46	—	298 à 2750	8,025	—57,796	—54,638	45,106
H_2O (l)	12,65	11,38	1,73	273 à 373	17,997	—68,315	—56,703	16,75
H_2O_2 (l)	12,81	28,00	—	298 à 450	21,35	—44,88	—28,77	26,17
H_2S (g)	7,81	2,96	0,46	298 à 2300	8,18	—5,0	—8,081	49,16
H_2SO_4 (l)					33,20	—194,6	—164,98	37,50
H_2Se (g)	7,59	3,50	0,31	298 à 2000	8,28	8	4,71	52,3
H_2Te (g)	8,48	2,88	0,74	298 à 2000	8,50	23,83	20,36	54,69
$HgBr_2$ (c)					18,2	—40,6	—37,16	42,98
$HgCl_2$ (c)	11,73	16,36	—	298 à 428	17,7	—54,55	—43,23	33,47

HgI_2 (c), rouge	17,41	4,00	—	273 à 403	18,7	—25,2	—24,63	43,99
HgO (c), rouge	8,33	7,37	—	298 à 769	10,53	—21,72	—14,02	16,80
HgS (c), rouge	10,90	3,65	—	298 à 853	11,57	—11,1	—12,3	19,7
Hg_2Br_2 (c)						—49,49	—43,34	52,03
Hg_2CO_3 (c)					24,7 *	—132,24	—112,0	43,27
Hg_2Cl_2 (c)	22,10	7,40	—	273 à 798	23,88	—63,35	—50,38	46,07
Hg_2I_2 (c)	22,80	9,22	—	298 à 563	23,4	—28,9	—26,57	56,23
Hg_2SO_4 (c)					31,54	—177,98	—149,97	47,97
$KAl(SO_4)_2$ (c)	55,96	19,68	13,96	298 à 1100	46,12	—589,24	—534,29	48,9
$KAlSi_3O_8$ (c), microclin.	63,83	12,90	17,05	298 à 1400		—946,27	—892,83	52,5
KBr (c)	10,65	4,52	—0,49	298 à 1000	12,46	—94,10	—90,20	22,93
KCl, α (c)	9,89	5,20	—0,77	298 à 1043	12,26	—104,37	—97,70	19,73
$KCl \cdot MgCl_2$ (c)	25,92	17,60	—	298 à 760	31,2 **	—260,7	243,7 *	
$KClO_3$ (c)					23,96	—93,50	—69,29	34,17
KF, α (c)	11,27	3,86	0,69	298 à 500	11,79	—135,6	—128,52	15,92
KI (c)	11,36	4,00	—	298 à 950	13,16	—78,95	—77,66	24,9
$KMnO_4$ (c)					28,10	—198,11	—174,27	41,0
KNO_3 (c)	14,55	28,40	—	298 à 401	23,01	—117,76	—93,96	31,81
$K_2Cr_2O_7$ (c)	36,66	54,80	—	298 à 671	52,50	—494,09	—451,17	69,6
K_2SO_4, α (c)	28,77	23,80	4,26	298 à 856	31,42	—342,66	—314,62	41,96
LiCl (c)	10,20	5,21	0,22	298 à 883	11,48	—97,58	—91,79	14,17
$LiNO_3$ (c)	14,98	21,20	—	298 à 525	19,9	—115,28	—91,7 *	17 *
Li_2CO_3 (c)					23,00	—290,64	—270,60	21,55
Li_2SO_4 (c)	28,43	22,31	6,50	298 à 505	28,10	—343,18	—315,67	27,24
$MgCO_3$ (c), magnésite	18,62	13,80	4,16	298 à 750	18,07	—266,0	—246,02	15,70
$MgCl_2$ (c)	18,90	1,42	2,06	298 à 987	17,06	—153,35	—141,52	21,42
MgF_2 (c)	16,93	2,52	2,20	298 à 1536	14,72	—268,7	—256,0	13,68
$Mg(NO_3)_2$ (c)	10,68	71,20	—1,79	298 à 600	33,92	—188,72	—140,63	39,2
MgO (c)	10,18	1,74	1,48	298 à 2100	8,88	—143,70	—135,98	6,44
$Mg(OH)_2$ (c)	13,04	15,80	—	298 à 600	18,41	—221,0	—199,25	15,10
$MgSO_4$ (c)					23,02	—301,57	—274,26	21,84
$MgSiO_3$ (c), clino-enstatite	24,55	4,74	6,28	298 à 1600	19,55	—370,11	—349,33	16,19

* Calculé par l'auteur.
** Calculé à partir des coefficients donnés dans le tableau.

Suite

Corps	Capacité calorifique: Coefficients de l'équation $C_p = \varphi(T)$			Capacité calorifique: Intervalle de température recommandé, K	$(C_p^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH_{298}°, kcal/mole	ΔG_{298}°, kcal/mole	S_{298}°, u.e.
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$					
$MgTiO_3$ (c)	28,29	3,28	6,53	298 à 1800	21,92	—375,50	—354,37	17,80
Mg_2SiO_4 (c)	35,81	6,54	8,52	298 à 1800	28,24	—520,24	—491,72	22,73
$MnCO_3$ (c), rhodochrosite	21,99	9,30	4,69	298 à 700	19,48	—213,9	—197,3 *	26,98
$MnCl_2$ (c)	18,04	3,16	1,37	298 à 923	17,43	—115,2	—105,4	28,26
MnO (c)	11,11	1,94	0,88	298 à 1800	10,54	—92,0	—86,75	14,27
MnO_2 (c)	16,60	2,44	3,88	298 à 800	12,91	—124,4	—111,3	12,68
MnS (c)	11,40	1,80	—	298 à 1803	11,94	—51,01	—52,0	18,7
$MnSO_4$ (c)	29,26	8,92	7,04	298 à 1100	24,02	—269,6	—238,9	26,8
$MnSiO_3$ (c)	26,42	3,88	6,16	298 à 1500	20,66	—315,64	—296,55	21,3
Mn_3C (c)	25,26	5,60	4,07	298 à 1310	22,33	—3,6	—3,75	23,6
NH_3 (g)	7,11	6,00	0,37	298 à 1800	8,50	—11,04	—3,993	46,04
$NH_4Al(SO_4)_2$ (c)	79,77	—	22,80	298 à 700	54,1	—562,5	—487,48	51,7
NH_4Cl (c)	11,80	32,00	—	298 à 457,7	20,1	—75,10	—48,558	22,9
NH_4HCO_3 (c)						—203,2	(—160,3)	28,3
NH_4HSO_4 (c)	10,00	81,00	—	298 à 417	32,4	—245,10		15,0
$NH_4H_2PO_4$ (c)					34,0	—345,5	—289,40	36,32
NH_4NO_3 (c), rhomb.					33,3	—87,34	—43,94	36,1
$(NH_4)_2SO_4$ (c)	24,77	67,20	—	298 à 600	44,8	—282,09	—215,43	52,6
NO (g)	7,03	0,92	0,14	298 à 2000	7,14	21,57	20,693	50,33
NO_2 (g)	10,26	2,04	1,61	298 à 2000	8,96	8,0	12,32	57,40
NOCl (g)	10,73	1,84	1,66	298 à 2000	10,68	12,54	15,97	62,53
N_2O (g)	10,92	2,06	2,04	298 à 2000	9,23	19,6	24,884	52,55
N_2O_4 (g)	20,05	9,50	3,56	298 à 1000	18,8	2,3	23,522	72,6
N_2O_5 (g)					22,7	2,8	27,63	85,0
$NaAlSi_3O_8$ (c), albite	61,70	13,90	15,01	298 à 1400	48,97	—937,15	—883,98	50,2
NaBr (c)	11,87	2,10		298 à 550	12,28	—86,38	—83,5 *	21,8 *
NaCl (c)	10,98	3,90	—	298 à 1073	12,07	—98,26	—91,79	17,24
$NaClO_3$ (c)	13,07	37,00	—	298 à 528	25,0 *	—80,78	—63,21	53,4
NaF (c)	10,40	3,88	0,33	298 à 1285	11,20	—137,1	—129,87	12,26

$NaHCO_3$ (c)	10,19	36,06	—	298 à 400	20,94	—226,5	—203,6	24,4
NaI (c)	12,5	1,62	—	298 à 936	12,45	—69,46	—68,2 *	24,0 *
$NaNO_3$ (c)	6,34	53,32	—	298 à 549,2	22,24	—111,54	—87,45	27,85
NaOH, α (c)	0,24	32,42	—3,87	298 à 566	14,23	—101,9	—90,87	15,40
Na_2CO_3 (c)	27,13	15,62	4,78	298 à 1124	26,53	—270,26	—250,50	33,17
Na_2O (c)	15,70	5,40	—	298 à 1100	17,44	—99,40	—90,13	17,99
Na_2SO_4, α (c)	14,97	52,90	—	298 à 514	30,50	—330,90	—302,78	35,73
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (c)					140,4	—1033,48	—870,93	140,5
Na_2SiO_3 (c)	31,14	9,60	6,47	298 à 1361	26,90	—372,32	—349,78	27,21
$Na_2Si_2O_5$ (c)	44,38	16,86	10,67	298 à 1147	37,50	—590,1	—555,3	39,37
Na_2TiO_3, α (c)	25,18	20,72	—	298 à 560	30,02	—379,5	—356,8	29,1
Na_3AlF_6 (c)	45,95	29,46	2,78	298 à 845	51,6	—790,0	—750,64	57,00
Na_4SiO_4 (c)					43,79	—497,8	—466,6	46,8
$NiCO_3$ (c)					20,6	—166	—147,69	20,6
$NiCl_2$ (c)	17,5	3,16	1,19	298 à 1303	17,13	—72,7	—61,67	23,44
NiO (c)	—4,99	37,58	—3,89	298 à 525	10,59	—57,30	—50,57	9,08
$Ni(OH)_2$ (c)						—129,90	—109,55	19,1
NiS (c)	9,25	6,40	—	298 à 597	11,26	—19	—18,37	12,66
$NiSO_4$ (c)	30,10	9,92	—	298 à 1200	23,35	—208,77	—18,55	24,82
OH (g)	6,45	0,88	—0,38	298 à 3000	7,143	9,31	8,18	43,890
PBr_3 (g)	18,154	2,045	0,153	298 à 800	18,2	—31,6	—37,21	83,2
PCl_3 (g)	20,068	0,289	2,706	298 à 1000	17,17	—66,8	—62,25	74,50
PCl_5 (g) c	4,739	107,328	—	298 à 500	27,0	—87,7	—71,02	87,1
PF_3 (g)	17,18	1,92	3,88	298 à 2000	14,03	—228,8	—223,63	65,15
PH_3 (g)	9,11	5,72	1,71	298 à 2000	8,87	1,3	3,2	50,24
$POCl_3$ (g)	22,12	3,60	2,69	298 à 1000	20,2	—133,58	—122,59	77,4
P_4O_{10} (c)	16,75	108,0	—	298 à 631	50,6	—713,2	—644,7	54,7
$PbBr_2$ (c)	18,59	2,20	—	298 à 761	19,25	—67,5	—63,54	38,66
$PbCO_3$ (c), cérussite	12,39	28,6	—	298 à 800	20,9	—167,2	—149,59	31,3
$PbCl_2$ (c)	15,96	8,00	—	298 à 771	18,4	—86,00	—75,06	32,09
PbF_2 (c)	12,58	17,17	—	298 à 720	17,7	—161,7	—150,69	27,0
PbI_2 (c)	18,00	4,70	—	298 à 685	19,4 *	—41,88	—41,18	41,91
PbO (c), jaune	11,08	2,71	0,85	762 à 1170	10,94	—52,01	—44,98	16,42
PbO (c), rouge	8,64	7,76	—	298 à 762	10,95	—52,41	—45,20	15,8

* Calculé par l'auteur.

Suite

Corps	Capacité calorifique: Coefficients de l'équation $C_P = \varphi(T)$			Intervalle de température recommandé, K	$(C_P^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH°_{298}, kcal/mole	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, u.e.
	a	$b \cdot 10^3$	$-c' \cdot 10^{-5}$					
$Pb(OH)_2$ (c)						—122,5	—107,85	21
PbO_2 (c)	12,7	7,80	—	298 à 1000	15,48	—66,10	—52,18	17,19
PbS (c)	10,66	3,92	—	298 à 900	11,90	—24,0	—23,61	21,8
$PbSO_4$ (c)	10,96	31,00	—4,20	298 à 1100	24,67	—220,04	—194,51	35,51
Pb_3O_4 (c)					35,1	—172,9	—144,88	50,5
$Pb_3(PO_4)_2$ (c)					61,2	—620,3	—581,4	84,4
SF_6 (g)	31,89	4,20	9,01	298 à 2000	23,3	—288,5	—263,67	69,7
SO (g)	8,26	0,32	1,00	298 à 3000	7,21	0,1	—6,128	53,02
SO_2 (g)	11,04	1,88	1,84	298 à 2000	9,53	—70,96	—71,752	59,29
SO_2Cl_2 (g)	21,10	3,86	3,40	298 à 1000	18,5	—86,6	—76,207	74,4
SO_3 (g)	13,90	6,10	3,22	298 à 1500	12,11	—94,61	—88,71	61,35
$SbCl_3$ (c)	10,3	51,1	—	298 à 346	26,4	—91,1	—77,07	43,8
Sb_2O_5 (c)					28,11	—240,8	—206,68	29,9
Sb_4O_6 (c)	38,2	34,2	—	298 à 929	53,5	—338,7	—298,96	67,4
Sb_2S_3 (c), noir	24,2	13,2	—	298 à 821	29,45	—37,7	—37,30	43,4
SeF_6 (g)	34,86	1,96	8,13	298 à 2000	26,4	—246	—222,02	75,0
$SiBr_4$ (g)	25,19	0,64	1,94	298 à 1000	23,2	—100,3	—104,16	90,2
SiC (c), hexagonal	9,93	1,92	3,66	298 à 2000	6,38	—15,0	—14,48	39,4
$SiCl_4$ (g)	24,25	1,64	2,75	298 à 2000	21,6	—157,15	—147,61	79,1
SiF_4 (g)	21,95	2,66	4,72	298 à 2000	17,6	—385,98	—375,84	67,4
SiH_4 (g)	11,05	8,78	3,05	298 à 1800	10,25	8,31	13,67	48,89
SiO_2 (c), α-quartz	11,22	8,20	2,70	298 à 848	10,62	—217,72	—204,75	10,00
SiO_2 (c), β-quartz	14,41	1,94	—	848 à 2000				
SiO_2 (c), α-cristobalite	4,28	21,06	—	298 à 523	10,56	—217,08	—204,17	10,2
SiO_2 (c), β-cristobalite	14,40	2,04	—	523 à 2000	10,66	—216,4	—203,55	10,4
SiO_2 (c), α-tridymite	3,27	24,80	—	298 à 390	10,66	—217,27	—204,42	10,4
SiO_2 (c), β-tridymite	13,64	2,64	—	390 à 1953	10,66	—204,8	—191,9	11,2
SiO_2, verre	13,38	3,68	3,45	298 à 2000	10,60	—215,94	—203,33	11,2
Si_3N_4 (c)	16,83	23,6	—	298 à 900	23,87	—177,7	—153,6	24,2

$SnCl_2$ (c)	16,2	9,26	—	273 à 520	19,0 **	—79,1	—73,9 *	
$SnCl_4$ (l)					39,5	—126,4	—109,4	61,9
SnO (c)	9,95	3,50	—	298 à 1273	10,6	—68,35	—61,40	13,5
SnO_2 (c)	17,66	2,40	5,16	298 à 1500	12,6	—138,81	—124,25	12,5
$Sn(OH)_2$ (c)						—116,93	—117,6	23,1
SnS, α (c)	8,53	7,48	—0,9	298 à 875	11,77	—26,33	—25,87	18,4
$SrCO_3$ (c)	23,52	6,32	5,08	298 à 1197	19,46	—294,6	—275,5	23,2
$SrCl_2$ (c)	15,28	8,09	—	298 à 940	18,9	—198,2	—187,5	30,0
SrO (c)	12,34	1,12	1,806	298 à 1200	10,64	—144,44	—137,3	13,00
$SrSO_4$ (c)	21,80	13,30	—	298 à 1500	24,8	—350,82	—323,46	26,5
$ThCl_4$ (c)						—285,4	—264,0	46,8 *
ThO_2 (c)	15,84	2,88	1,60	298 à 2000	15,59	—293,2	—279,4	14,76
TiC (c)	11,83	0,80	3,58	298 à 2000	8,11	—44,5	—43,37	5,80
$TiCl_4$ (g)	25,45	0,24	2,36	298 à 2000	22,88			84,4
TiO (c)	10,57	3,60	1,86	298 à 1264	9,56	—123,90	—116,89	8,33
TiO_2 (c), rutile	17,97	0,28	4,35	298 à 1800	13,20	—225,5	—212,28	12,01
TlCl (c)	10,80	4,60	—	298 à 704	12,17	—48,79	—44,20	26,59
TlBr (c)	9,95	7,10	—	298 à 733,2	12,55	—41,2	—39,7	28,5
UO_2 (c)	19,20	1,62	3,96	298 à 2000	15,33	—259,5	—246,9	18,63
VCl_3 (c)	22,99	3,92	1,68	298 à 900	22,27	—140,0	—123,45	31,3
V_2O_3 (c)	29,35	4,76	5,42	298 à 1800	24,67	—291,29	—272,22	23,58
WO_3, α (c)	21,26	3,38	4,42	298 à 1050	17,60	—201,46	—182,62	18,14
$ZnCO_3$ (c), smithsonite	9,30	33,00	—	298 à 780	19,14	—195,52	—176,1	19,7
$ZnCl_2$ (c)	14,50	5,50	—	298 à 588,6	17,03	—99,20	—88,29	26,64
ZnO (c)	11,71	1,22	2,18	298 à 2000	9,62	—83,80	—76,64	10,43
ZnS (c), sphalérite	11,77	1,26	1,16	298 à 1300	10,88	—49,1	—47,97	13,80
$ZnSO_4$ (c)	17,07	20,80	—	298 à 1000	23,68	—234,55	—207,96	26,42
$ZrCl_4$ (c)	31,92	—	2,91	298 à 700	28,65	—234,7	—212,48	41,35

* Calculé par l'auteur.
** Calculé à partir des coefficients donnés dans le tableau.

Nota. Le coefficient $c \cdot 10^6$ de l'équation $C_p = \varphi(T)$ est égal à : ^{a} 0,468 ; ^{b}0,598 ; ^{c} −119,20.

Suite

Corps	Capacité calorifique: Coefficients de l'équation $C_p = \varphi(T)$			Intervalle de température recommandé, K	$(C_p^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH_{298}°, kcal/mole	ΔG_{298}°, kcal/mole	S_{298}°, u.e.
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$					
III. Composés organiques. Hydrocarbures								
CH_4 (g), méthane	3,422	17,845	−4,165	291 à 1500	8,51	−17,88	−12,146	44,53
C_2H_2 (g), acétylène [a]	12,13	3,84	—	298 à 2000	10,53	54,02	49,827	48,00
C_2H_4 (g), éthylène	2,706	29,160	−9,059	291 à 1500	10,26	12,54	16,334	52,41
C_2H_6 (g), éthane	1,375	41,852	−13,827	291 à 1000	12,59	−20,25	−7,883	54,85
C_3H_4 (g), méthylacétylène	4,41	37,61	14,38		14,50	44,32	46,47	59,30
C_3H_4 (g), propadiène	3,62	36,17	−12,16		14,10	45,92	48,37	58,30
C_3H_6 (g), propène	2,974	45,024	−11,376	270 à 510	15,27	4,88	14,99	63,80
C_3H_6 (g), cyclopropane					13,37	12,74	24,95	56,75
C_3H_8 (g), propane	0,410	64,71	−22,582	298 à 1500	17,57	−24,82	−5,61	64,51
C_4H_6 (g), butadiène-1,3	2,31	58,28	20,95		19,01	26,33	36,01	66,62
C_4H_6 (g), diméthylacétylène					18,63	34,97	44,32	67,71
C_4H_8 (g), butène-1	5,132	61,760	−19,322	298 à 1500	20,47	−0,03	17,04	73,04
C_4H_8 (g), butène-2-*cis*	2,047	64,311	−19,834	298 à 1500	18,86	−1,67	15,74	71,90
C_4H_8 (g), *trans*-butène-2	4,967	59,961	−18,147	298 à 1500	20,99	−2,67	15,05	70,86
C_4H_8 (g), méthyl-2 propène	5,331	60,246	−18,140	298 à 1500	21,30	−4,04	13,88	70,17
C_4H_{10} (g), butane	4,357	72,552	−22,145	298 à 1500	23,29	−30,15	−4,10	74,12
C_4H_{10} (g), isobutane	2,296	82,407	−38,792	298 à 1500	23,14	−32,15	−4,99	70,42
C_5H_{12} (g), méthyl-2 butane	−0,283	47,936	−26,26	298 à 1500	28,39	−36,92	−3,54	82,12
C_5H_{12} (g), diméthyl-2, 2 propane	6,076	98,954	−35,369	298 à 1500	29,07	−39,67	−3,64	72,23
C_5H_{12} (g), pentane	3,140	100,532	−35,560	298 à 1500	28,73	−35,00	−2,00	83,40
C_6H_6 (g), benzène	−5,04	95,63	−40,6		19,52	19,82	30,99	64,34
C_6H_6 (l)					32,3	11,72	29,72	41,41

C_6H_{12} (g), cyclohexane	−7,701	125,675	−41,584	298 à 1500	25,40	−29,43	7,59	71,28
C_6H_{12} (l)					37,4	−37,34	6,37	48,84
C_6H_{14} (g), hexane	7,313	104,906	−32,397	298 à 1500	34,20	−39,96	0,06	92,83
C_7H_8 (g), toluène	4,74	113,46	−46,7		24,77	11,95	29,16	76,64
C_7H_8 (l)					37,3	2,87	27,19	52,81
C_7H_{16} (g), heptane	5,401	136,29	−48,771	298 à 1500	39,67	−44,88	1,91	102,27
C_8H_8 (g), styrolène					44,56	−2,98	28,61	60,99
C_8H_{10} (g), *o*-xylène	4,603	104,476	−33,616	298 à 1500	29,18	35,22	51,10	82,48
C_8H_{10} (g), éthylbenzène	−3,13	130,4	−52,9		30,69	7,12	31,21	86,15
C_8H_{10} (l)					44,9	−5,84	26,40	58,8
C_8H_{10} (g), *m*-xylène	1,956	109,147	−35,583	298 à 1500	30,49	4,12	28,41	85,49
C_8H_{10} (l)					43,8	−6,07	25,73	60,27
C_8H_{10} (g), *p*-xylène	1,846	108,594	−35,200	298 à 1500	30,32	4,29	28,95	84,23
C_8H_{10} (l)					43,9	−5,84	26,28	59,20
C_8H_{18} (g), octane	0,231	155,942	−55,857	298 à 1500	45,14	−49,82	3,92	111,55
$C_{10}H_8$ (c), naphtalène					39,5	18,66	48,05	39,89
$C_{12}H_{10}$ (c), biphényle					47,1	24,02	60,75	49,2
$C_{14}H_{10}$ (c), anthracène					49,7	30,87	68,3	49,58
$C_{14}H_{10}$ (c), phénanthrène					56,0	27,76	64,87	50,63
8	Alcools, éthers, aldéhydes, cétones, acides							
CH_4O (g), méthanol	4,88	24,78	−5,889	300 à 700	10,49	−48,27	−39,04	57,29
CH_4O (l)					19,15	−57,23	−39,94	30,26
C_2H_6O (g), éthanol	3,578	49,847	16,991	300 à 1000	15,64	−56,07	−40,17	67,54
C_2H_6O (l)					26,76	−66,19	−41,64	38,48
C_3H_8O (g), propanol	−0,62	74,67	25,22		20,82	−61,55	−38,95	77,63
C_3H_8O (g), *iso*-propanol					21,21	−65,15	−41,49	74,07
C_3H_8O (l)					39,0	−76,4	−44	43,0
$C_4H_{10}O$ (g), éther éthylique					26,89	−60,28	−29,24	81,90
$C_4H_{10}O$ (l)					40,2	−66,8	−29,38	60,5
CH_2O (g), formaldéhyde	4,498	13,953	−3,730	291 à 1500	8,46	−27,7	−26,27	52,26
C_2H_4O (g), acétaldéhyde	7,422	29,029	−8,742	298 à 1500	13,22	−39,8	−31,86	63,01
C_7H_6O (l), benzaldéhyde					40,5	−21,3		49,4
C_3H_6O (g), acétone	5,371	48,227	−15,182	298 à 1500	17,90	−52,00	−36,58	70,49
CH_2O_2 (g), acide formique	7,33	21,32	−8,255	300 à 700	10,81	−90,58	−83,98	59,45

Suite

Corps	Capacité calorifique: Coefficient de l'équation $C_p = \varphi(T)$			Capacité calorifique: Intervalle de température recommandé, K	$(C_p^\circ)_{298}$, cal/(mole·K)	ΔH°_{298}, kcal/mole	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, u.e.
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$					
CH_2O_2 (l)					23,67	—101,7	—86,57	30,82
$C_2H_4O_2$ (g), acide acétique	5,20	46,16	—18,35	300 à 700	15,9	—103,2	—89,29	67,5
$C_2H_4O_2$ (l)					29,5	—115,7	—93,06	38,2
$C_2H_2O_4$ (c), acide oxalique					25,3	—196,3	—165,52	28,7
$C_7H_6O_2$ (c), acide benzoïque					34,7	—92,05	—58,62	40,05
Halogénés, azotés, etc.								
$CHBr_3$ (g) [b]	18,00	6,20	—	273 à 600	16,98	10	7,77	79,03
$CHCl_3$ (g)	7,052	35,598	—21,686	273 à 773	15,68	—24,2	—16,39	70,72
CHF_3 (g)	3,616	18,239	—2,035	298 à 600	12,20	—167,0	—158,77	62,04
CH_2Br_2 (g) [b]	14,80	7,60	—	273 à 600	13,0	1	0,66	70,1
CH_2ClF (g)	4,292	27,025	—10,605	250 à 600	11,24	—61,5	—55,45	63,17
CH_2Cl_2 (g)					12,18	—22,95	—16,50	64,55
CH_2F_2 (g)	4,203	21,633	4,088	250 à 600	10,25	—106,5	—99,92	58,94
CH_3Br (g) [c]	10,70	8,50		273 à 1200	10,15	—8,96	—6,70	58,76
CH_3Cl (g)	3,562	22,998	—7,541	273 à 773	9,74	—20,6	—15,00	56,02
CH_3F (g)					8,96	—59	—53,29	53,25
CH_3I (g)	4,105	24,487	—9,733	298 à 600	10,54	3,5	3,91	60,67
CCl_3F (g)					18,65	66,5	57,0	74,02
CF_4 (g)					14,61	—223,0	—212,33	62,47
$(NH_2)_2CO$ (c), carbamide					22,26	—79,53	—47,02	25,00
C_2H_5Cl (g)					15,01	—25,7	—13,36	65,99
C_6H_5Cl (l)					34,8	2,58	21,32	50,0
C_6H_7N (l), aniline					45,6	7,43	35,63	45,72

$C_6H_5NO_2$ (l), nitrobenzène				44,4	3,8	34,95	53,6
C_6H_6O (c), phénol				32,2	−39,44	−12,05	34,42

Nota. Les coefficients $c' \cdot 10^6$ de l'équation $C_p = \psi(T)$ sont égaux à : [a] −2,46 ; [b] −2,50 ; [c] −2,70.

IV. Ions

Ion	ΔH°_{298}, kcal/ion-g	ΔG°_{298}, kcal/ion-g	S°_{298}, u.e.	Ion	ΔH°_{298}, kcal/ion-g	ΔG°_{298}, kcal/ion-g	S°_{298}, u.e.
Ag^+	25,23	18,43	17,36	ClO_4^-	−29,54	−0,81	43,9
$Ag(CN)_2^-$	64,3	72,1	48,12	Co^{2+}	−13,53	−12,82	−26,4
Al^{3+}	−127,0	−117,59	−71,6	Cr^{3+}	−50,6	−48,47	−75,6
AsO_4^{3-}	−212,73	−155,10	−39,98	CrO_4^{2-}	−209,23	−172,29	11,0
$AuCl_4^-$	−77,6	−56,17	61,6	$Cr_2O_7^{2-}$	−353,45	−307,75	60,7
Ba^{2+}	−125,25	−130,86	2,1	Cs^+	−61,68	−69,69	31,6
Be^{2+}	−96,5	−91,1	47,0	Cu^+	17,4	12,0	−10,6
Br^-	−29,02	−24,88	19,9	Cu^{2+}	16,00	15,67	−22,16
BrO_3^-	−19,8	0,44	39,4	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	−33,51	−7,29	28,14
CN^-	36,0	41,01	23,05	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	−82,82	−26,65	67,04
CO_3^{2-}	−161,84	−126,17	−13,6	F^-	−79,79	−66,92	−3,35
$C_2O_4^{2-}$	−193,3	−159,55	19,1	Fe^{2+}	−20,82	−18,86	−31,28
Ca^{2+}	−129,7	−132,10	−13,2	Fe^{3+}	−11,08	−1,08	−73,84
Co^{3+}	−166,8	−161,5	−48,0	Ga^{3+}	−50,6	−38,74	−76,8
Cd^{2+}	−18,0	−18,56	−16,95	H^+	0	0	0
Cl^-	−39,94	−31,37	13,51	$HAsO_4^{2-}$	−217,08	−171,04	1,11
ClO^-	−26,3	−8,75	7,88	HCO_3^-	−165,39	−140,26	21,8
ClO_2^-	−15,9	4,1	24,2	$HCrO_4^-$	−208,53	−181,16	43,1
ClO_3^-	−22,84	−0,05	39,3	HPO_4^{2-}	−307,4	−258,9	−8,0

Suite

Ion	ΔH°_{298}, kcal/ion-g	ΔG°_{298}, kcal/ion-g	S°_{298}, u.e.	Ion	ΔH°_{298}, kcal/ion-g	ΔG°_{298}, kcal/ion-g	S°_{298}, u.e.
HS^-	−4,1	2,83	15,58	NO_3^-	−49,57	−26,67	35,18
HSO_3^-	−150,47	−126,17	30,83	Na^+	−57,46	−62,65	14,08
HSO_4^-	−212,53	−180,92	30,82	Ni^{2+}	−12,7	−10,89	−30,13
HSe^-	4,2	11,52	16,71	OH^-	−54,98	−37,60	−2,60
$HSeO_3^-$	−122,5	−98,26	33,47	PO_4^{3-}	−303,90	−242,02	−52,92
$HSeO_4^-$	−137,7	−108,5	41,34	Pb^{2+}	0,33	−5,83	2,7
$H_2AsO_4^-$	−217,85	−180,59	28,34	$PtCl_6^{2-}$	−161	−117	52,6
$H_2PO_4^-$	−308,29	−268,72	21,9	Rb	−60,00	−67,77	28,8
Hg^{2+}	41,46	39,36	−6,01	S^{2-}	7,8	20,41	−3,47
Hg_2^{2+}	41,05	36,71	19,64	SO_3^{2-}	−153,2	−116,34	11,30
In^{3+}	−32,5	−23,4	−63,4	SO_4^{2-}	−217,73	−178,22	4,3
I^-	−13,2	−12,35	26,63	$S_2O_3^{2-}$	−159	−123,5	0,90
IO_3^-	−55,9	−33,81	28,9	$S_4O_6^{2-}$	−299	−246,3	62
I_3^-	−12,2	−12,34	57,71	Sc^{3+}	−151,02	−143,7	−63,2
K^+	−60,29	−67,53	24,12	Se^{2-}	17,7	32,0	−6,70
La^{3+}	−169,0	−164,0	−50,0	SeO_3^{2-}	−121,3	−86,90	0,61
Li^+	−66,55	−68,86	2,5	SeO_4^{2-}	−143,3	−106,24	14,98
Mg^{2+}	−110,36	−108,81	−28,6	Sn^{2+}	−5,83	−6,48	−16,7
Mn^{2+}	−52,7	−54,96	−16,0	Sr^{2+}	−133,0	−136,58	−6,5
Mn^{3+}	−24,0	−20,4	−51	Tl^+	1,54	−7,75	30,9
MnO_4^-	−127,4	−105,23	46,9	Tl^{3+}	47,0	51,3	−46,0
NH_4^+	−31,63	−19,00	27,32	U^{4+}	−141,1	−131,5	−82,6
NO_2^-	−25,0	−8,86	33,35	Zn^{2+}	−36,72	−35,17	−25,43

APPENDICE 2

Corrections pour le calcul approché des chaleurs de formation, des capacités calorifiques et des entropies standards à l'état gazeux idéalisé [C26]

A. Propriétés des corps principaux

Corps	ΔH°_{298}, kcal/mole	Coefficients de l'équation $C_p = \varphi(T)$			S°_{298}, u.e.
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
Méthane	—17,89	3,79	16,62	—3,24	44,50
Cyclopentane	—18,46	—9,02	109,28	—40,23	70,00
Cyclohexane	—29,43	—11,53	139,65	—52,02	71,28
Benzène	19,82	—4,20	91,30	—36,63	64,34
Naphtalène	35,40	3,15	109,40	—34,79	80,70
Méthylamine	—7,10	4,02	30,72	—8,70	57,70
Diméthylamine	—7,80	3,92	48,31	—14,09	65,20
Triméthylamine	—10,90	3,93	65,85	—19,48	—
Ether diméthylique	—46,00	6,42	39,64	—11,45	63,70
Formamide	—49,50	6,51	25,18	—7,47	—

B. Corrections pour la substitution de l'atome primaire d'hydrogène par les groupes CH_3

Groupe principal	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, u.e.
Méthane	—2,50	—2,00	23,20	—9,12	10,35
Cyclopentane					
substitution primaire	—7,04	1,87	17,55	—6,68	11,24
substitution secondaire * :					
1,1	—7,55	—0,67	24,29	—10,21	4,63
1,2 (*cis*)	—5,46	—0,01	22,69	—9,46	6,27
1,2 (*trans*)	—7,17	0,28	21,97	—9,18	6,43
1,3 (*cis*)	—6,43	0,28	21,97	—9,18	6,43
1,3 (*trans*)	—6,97	0,28	21,97	—9,18	6,43
Cyclohexane					
substitution primaire	—7,56	2,13	18,66	—5,71	10,78
substitution secondaire * :					
1,1	—6,27	—2,14	25,69	—10,09	5,18
1,2 (*cis*)	—4,16	—0,65	22,19	—8,84	7,45

* La correction supplémentaire $\Delta(\Delta H^\circ_{298})$ pour chaque substitution suivante est égale à 7,00 kcal/mole.

Suite

Groupe principal	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, u.e.
1,2 (*trans*)	—6,03	—0,06	22,59	—2,56	6,59
1,3 (*cis*)	—7,18	—0,34	21,49	—7,95	6,48
1,3 (*trans*)	—5,21	0,29	19,29	—7,23	7,86
1,4 (*cis*)	—5,23	0,29	19,29	—7,23	6,48
1,4 (*trans*)	—7,13	—0,72	23,79	—9,91	5,13
correction pour la croissance du noyau pour chaque atome C additionné	—10,97	—2,51	30,37	—11,79	1,28
Benzène					
substitution primaire	—7,87	0,78	16,68	—5,41	12,08
substitution secondaire :					
1,2	—7,41	4,27	9,72	—1,87	7,89
1,3	—7,83	0,77	17,46	—6,19	9,07
1,4	—7,66	1,76	13,45	—3,41	7,81
substitution tertiaire :					
1,2,3	—6,83	1,41	12,78	—2,71	9,19
1,2,4	—7,87	1,61	12,72	—2,77	10,42
1,3,5	—7,96	2,41	11,30	—1,90	6,66
Naphtalène					
substitution primaire	—4,50	0,36	17,65	—5,88	12,00
substitution secondaire :					
1,2	—6,30	5,20	6,02	—1,18	8,10
1,3	—6,50	1,72	14,18	—3,76	9,20
1,4	—8,00	1,28	14,57	—3,98	7,80
Méthylamine	—5,70	—0,10	17,52	—5,35	—
Diméthylamine	—6,30	—0,10	17,52	—5,35	—
Triméthylamine	—4,10	—0,10	17,52	—5,35	—
Formamide (substitution de H de l'atome C)	—9,00	6,11	—1,75	4,75	—

C. Corrections pour les substitutions de l'atome secondaire d'hydrogène par les groupes CH_3

(A)	(B)	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, u.e.
1	1	—4,75	0,49	22,04	—8,96	10,10
1	2	—4,92	1,09	17,79	—6,47	9,18
1	3	—4,42	1,00	19,88	—8,03	9,72

Suite

(A)	(B)	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, u.e.
1	4	—5,0	1,39	17,12	—5,88	11,00
1	5	—4,68	1,09	18,71	—7,16	10,76
2	1	—6,31	—0,30	21,74	—8,77	5,57
2	2	—6,33	—0,64	23,38	—9,97	7,15
2	3	—5,25	0,80	19,27	—7,70	6,53
2	4	—3,83	2,52	16,11	—5,88	7,46
2	5	—6,18	0,37	19,25	—7,72	6,72
3	1	—8,22	—0,28	24,21	—10,49	2,81
3	2	—7,00	—0,93	24,73	—8,95	3,87
3	3	—5,19	—3,27	30,96	—14,06	3,99
3	4	—4,94	—0,14	27,57	—10,27	1,88
3	5	—9,20	0,42	16,20	—4,68	1,30
Dans les esters ou les éthers (1—0)		—7,00	—0,01	17,58	—5,33	14,00
Substitution de H dans le groupe carboxylique par CH_3 avec la formation de l'ester		9,50	0,44	16,63	—4,95	16,70

D. Corrections pour la substitution des liaisons simples par les liaisons multiples

Type de la liaison multiple	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, u.e.
1=1	32,88	0,21	—8,28	1,36	—2,40
1=2	30,00	1,12	—11,40	3,32	—0,21
1=3	28,23	2,18	—15,62	6,42	—0,11
2=2 (*cis*)	28,39	—3,57	0,14	1,08	—1,19
2=2 (*trans*)	27,40	1,27	—12,77	3,88	—2,16
2=3	26,72	—2,02	—10,42	3,83	—0,28
3=3	25,70	—0,41	—15,14	6,39	—0,66
1≡1	74,58	4,72	—24,36	6,29	—9,85
2≡2	65,50	1,00	—25,70	—9,50	—3,97
1≡2	69,52	3,16	—26,37	8,82	—4,19

E. Corrections supplémentaires pour la structure définitive des hydrocarbures

	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, u.e.
Correction supplémentaire pour chaque chaîne latérale longue dans le noyau : plus de 2 C dans la chaîne latérale du cyclopentane	—0,45	—0,48	1,50	1,15	0,12

Suite

	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, u.e.
plus de 2 C dans la chaîne latérale du cyclohexane	0,32	0,76	2,10	1,30	—0,39
plus de 4 C dans la chaîne latérale du benzène	—0,70	0,22	—0,20	0,08	—0,62
Correction supplémentaire pour la double liaison introduite : pour les doubles liaisons conjuguées	13,16	2,24	1,16	—0,25	—3,74
pour les doubles liaisons alternées	—4,28	—0,94	3,88	—3,49	—5,12
Correction supplémentaire pour la double liaison introduite : pour la double liaison adjacente au noyau aromatique: dans la chaîne latérale d'une longueur inférieure à 5 C	—2,00	1,01	—3,24	1,31	—2,65
dans la chaîne latérale d'une longueur supérieure à 4 C	—1,16	1,01	—3,24	1,31	—2,65

F. Corrections pour les groupes qu'on substitue au groupe CH_3

Groupe	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^8$	ΔS°_{298}, u.e.
—OH (aliphatiques, *méta*, *para*)	—32,70	3,17	—14,86	5,59	2,60
—OH (*ortho*)	—47,70	—	—	—	—
$-NO_2$	1,20	6,30	—19,53	10,63	2,00
—CN	39,00	3,64	—13,92	4,53	4,00
—Cl (pour le premier Cl de l'atome C) *	0	2,19	—18,85	6,26	0
—Br	10,00	2,81	—19,41	6,33	3,00 **
—F	—35,00	2,24	—23,61	11,79	—1,00 **
—I	24,80	2,73	—17,37	4,09	5,00 **

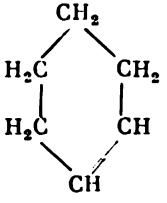
* La correction $\Delta(\Delta H^\circ_{298})$ pour chaque atome suivant de Cl est égale à 4,50 kcal/mole.

** Il convient d'ajouter une unité aux corrections calculées pour l'entropie des halogènes pour les dérivés méthyliques. Par exemple, l'entropie du chlorure de méthyle est 44,4 (groupe principal) + 10,4 (substitution primaire de l'hydrogène par le groupe $-CH_3$) + 0 (substitution par le chlore) + 1.

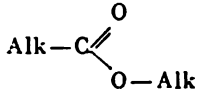
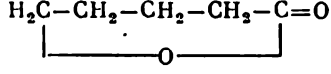
Groupe	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^8$	ΔS°_{298}, u.e.
$=O$ (aldéhyde)	−12,90	3,61	−55,72	22,72	−12,30
$-COOH$	−87,00	8,50	−15,07	7,94	15,40
$=O$ (cétone)	−13,20	5,02	−66,08	30,21	−2,40
$-H$	15,80	4,07	−24,96	12,37	5,20
$-C_6H_5$	32,30	−0,79	53,63	−19,21	21,70
$-NH_2$	12,30	1,26	−7,32	2,23	−4,80

APPENDICE 3

Corrections thermiques à l'équation de Kharrash (III.5)

Caractère des groupements, substituants et liaisons	Correction thermique Δ_i, kcal/mole	Nota
Liaison entre les radicaux aliphatiques et aromatiques Alk—Ar	3,5	Lors de la combustion des atomes de carbone, dont l'un appartient au radical aromatique, et l'autre au radical aliphatique, tous les électrons de ces atomes se déplaceront ; $p=0$
Liaison entre les radicaux aromatiques Ar—Ar	6,5	Lors de la combustion tous les électrons des atomes de carbone se déplacent. Le nombre de corrections structurales thermiques pour les composés polycycliques est égal au nombre de « scellements » des noyaux
Double liaison $>C=C<$	−13,0	
Double liaison $>C=C<$ dans les composés *cis*	−16,5	
Double liaison $>C=C<$ dans les composés *trans*	−13,0	
Liaison entre le radical aromatique et le radical vinylique $Ar-CH=CH_2$ ou acétyle $Ar-C\equiv CH$	6,5	
Double liaison dans le cycle fermé 	−6,5	

Suite

Caractère des groupements, substituants et liaisons	Correction thermique Δ_i, kcal/mole	Nota
Triple liaison $-C \equiv CH$	—46,1	
Groupement $-C \equiv C-$ non lié à l'hydrogène	—33,1	
Liaison entre le radical aliphatique primaire et le groupe hydroxyle (alcool primaire)	—13	Lors de la combustion du carbone lié au groupe hydroxyle ce ne sont pas tous les électrons qui se déplacent, mais seulement trois. L'électron prenant part à la formation de la liaison entre le carbone et l'oxygène ne se déplace pas, de même que l'électron de l'hydrogène entrant dans le groupe hydroxyle ; $p=2$
Liaison entre le radical aliphatique secondaire et le groupe hydroxyle (alcool secondaire)	—6,5	Idem
Liaison entre le radical aliphatique tertiaire et le groupe hydroxyle (alcool tertiaire)	—3,5	Idem
Liaison entre le radical aromatique et le groupe hydroxyle	—3,5	La même chose que pour les alcools aliphatiques
Ethers aliphatiques et aromatiques Alk (Ar) — O — (Ar)Alk	—19,5	Le carbone lié à l'oxygène ne déplace au cours de la combustion que trois électrons ; $p=2$
Esters aliphatiques 	—16,5	$p=4$
Lactones du type 	—13	
Anhydrides des acides carboxyliques	—10	
Amines aliphatiques primaires $Alk-NH_2$	—13	Au cours de la combustion le carbone lié au groupe aminé fait déplacer tous ses électrons. Lors du calcul du nombre d'électrons qui se déplacent, on tient aussi compte des électrons que possède l'hydrogène lié directement à l'azote
Amines aliphatiques secondaires Alk — NH — Alk	—19,5	Idem

Suite

Caractère des groupements, substituants et liaisons	Correction thermique Δ_i, kcal/mole	Nota
Amines aliphatiques tertiaires $Alk-\underset{\underset{Alk}{\vert}}{N}-Alk$	—26	Idem
Amines aromatiques primaires $Ar-NH_2$	—6,5	Idem
Amines aromatiques secondaires $Ar-NH-Ar$	—13	Idem
Amines aromatiques tertiaires $Ar-\underset{\underset{Ar}{\vert}}{N}-Ar$	—19,5	Idem. Les amines aromatiques grasses tertiaires sont considérées comme des amines aromatiques tertiaires
Amines substituées du type $>\underset{\underset{Ar}{\vert}}{N}-C=O$ et $-NH-N<$	—6,5	
Amines aromatiques acétylées $Ar-NH-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}=O$	—3,5	
Liaison entre le carbone et le groupe nitrile $-C\equiv N$ dans les composés aliphatiques et aromatiques	—16,5	Le carbone lié à l'azote dans le groupe nitrile déplace les quatre électrons au cours de la combustion
Nitriles aromatiques	6,5	Lors du calcul de ΔH_{comb} on introduit deux corrections : pour la liaison entre le carbone et le groupe $-C\equiv N$ et pour la présence du groupe nitrile même
Groupe isonitrile $Alk-N=C<$ dans la série aliphatique	—33,1	
Groupe nitré $-NO_2$ dans les composés aliphatiques et aromatiques	—13	Lors de la combustion le carbone lié au groupe nitré ne déplace pas tous les électrons, mais un nombre de ceux-ci diminué de 1, car cet électron reste, au cours de la combustion du composé, dans l'azote du groupe nitré, qui se réduit durant le processus de combustion ; $p=1$
Chlore dans les composés aliphatiques $Alk-Cl$	—13	$p=1$
Brome dans les composés aromatiques $Ar-Br$	—13	$p=1$

Suite

Caractère des groupements, substituants et liaisons	Correction thermique Δ_i, kcal/mole	Nota
Chlore dans les composés aromatiques Ar—Cl	—6,5	Dans les composés halogénés l'atome de carbone, lié à l'halogène, ne déplace pas lors de la combustion tous les électrons, mais un nombre de ceux-ci diminué de 1; $p=1$
Brome dans les composés aliphatiques Alk—Br	—13	Idem
Iode dans les composés aromatiques Ar—I	—40,1	Dans les composés halogénés l'atome de carbone, lié à l'halogène, ne déplace pas lors de la combustion tous les électrons, mais un nombre de ceux-ci diminué de 1; $p=1$
Iode dans les composés aliphatiques Alk—I	—40,1	Idem
Groupe sulfonique dans les composés aliphatiques Alk—SO_3H	23,4	
Quinones	—33,1	

APPENDICE 4

Grandeurs thermodynamiques pour l'oscillateur harmonique unidimensionnel (fonctions d'Einstein)

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{osc}$	C	$\frac{U-U_0}{T}=\frac{1}{T}\int_0^T C dT$	S	$-\frac{G-U_0}{T}=\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C dT$
0	—	1,986	1,986	∞	∞
0,10	—	1,983	1,888	6,560	4,67
0,15	—	1,981	1,841	5,730	3,89
0,20	—	1,979	1,761	5,190	3,39
0,25	—	1,976	1,747	4,740	2,99
0,30	—	1,974	1,702	4,390	2,68
0,35	—	1,967	1,659	4,080	2,42
0,40	—	1,960	1,615	3,820	2,20
0,45	—	1,952	1,572	3,600	2,02
0,50	—	1,945	1,531	3,380	1,85
0,55	0,8603	1,938	1,490	3,200	1,709
0,60	0,7959	1,928	1,449	3,031	1,581
0,65	0,7382	1,918	1,410	2,877	1,467

Suite

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{osc}$	C	$\frac{U-U_0}{T}=\frac{1}{T}\int_0^T C\,dT$	S	$-\frac{G-U_0}{T}=\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C\,dT$
0,70	0,6863	1,908	1,371	2,736	1,364
0,75	0,6394	1,896	1,334	2,604	1,270
0,80	0,5966	1,884	1,297	2,482	1,185
0,85	0,5576	1,871	1,260	2,369	1,108
0,90	0,5218	1,858	1,224	2,262	1,037
0,95	0,4890	1,844	1,191	2,162	0,972
1,00	0,4587	1,829	1,156	2,068	0,911
1,05	0,4307	1,814	1,123	1,979	0,856
1,10	0,4048	1,798	1,090	1,895	0,804
1,15	0,3807	1,782	1,058	1,815	0,756
1,20	0,3584	1,765	1,027	1,740	0,712
1,25	0,3376	1,747	0,997	1,668	0,671
1,30	0,3182	1,729	0,968	1,600	0,632
1,35	0,3001	1,711	0,939	1,535	0,596
1,40	0,2832	1,692	0,911	1,437	0,563
1,45	0,2673	1,673	0,883	1,414	0,531
1,50	0,2525	1,659	0,856	1,358	0,502
1,55	0,2386	1,633	0,829	1,304	0,474
1,60	0,2255	1,612	0,804	1,252	0,448
1,65	0,2132	1,592	0,779	1,203	0,424
1,70	0,2017	1,570	0,755	1,156	0,401
1,75	0,1909	1,549	0,731	1,111	0,379
1,80	0,1807	1,527	0,708	1,067	0,359
1,85	0,1711	1,505	0,686	1,026	0,340
1,90	0,1620	1,483	0,664	0,986	0,322
1,95	0,1535	1,461	0,633	0,948	0,305
2,00	0,1454	1,439	0,622	0,911	0,289
2,10	0,1306	1,393	0,582	0,842	0,259
2,20	0,1174	1,348	0,545	0,778	0,233
2,30	0,1056	1,302	0,510	0,719	0,210
2,40	0,0951	1,256	0,476	0,665	0,189
2,50	0,0857	1,210	0,444	0,614	0,170
2,60	0,0772	1,164	0,414	0,568	0,153
2,70	0,0696	1,119	0,386	0,525	0,138
2,80	0,0627	1,074	0,360	0,485	0,125
2,90	0,0566	1,030	0,336	0,448	0,112
3,00	0,0511	0,986	0,312	0,414	0,102
3,10	0,0461	0,943	0,291	0,382	0,092
3,20	0,0416	0,901	0,270	0,353	0,083
3,30	0,0376	0,860	0,251	0,326	0,075
3,40	0,0339	0,820	0,233	0,301	0,067
3,50	0,0307	0,781	0,217	0,277	0,061
3,60	0,0277	0,744	0,201	0,256	0,055
3,70	0,0250	0,707	0,187	0,236	0,050
3,80	0,0226	0,672	0,173	0,218	0,045
3,90	0,0205	0,637	0,160	0,201	0,041
4,00	0,0185	0,604	1,148	0,185	0,037
4,20	0,0151	0,542	0,127	0,157	0,030

Suite

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{osc}$	C	$\frac{U-U_0}{T}=\frac{1}{T}\int_0^T CdT$	S	$-\frac{G-U_0}{T}=\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T CdT$
4,40	0,0124	0,484	0,109	0,133	0,025
4,60	0,0101	0,431	0,0927	0,113	0,020
4,80	0,0083	0,383	0,0790	0,096	0,016
5,00	0,0068	0,339	0,0673	0,081	0,014
5,20	0,0055	0,300	0,0573	0,068	0,011
5,40	0,0045	0,262	0,0487	0,058	0,009
5,60	0,0037	0,232	0,0413	0,049	0,007
5,80	0,0030	0,204	0,0353	0,041	0,006
6,00	0,0025	0,178	0,0297	0,035	0,005
6,40	0,0016	0,136	0,0251	0,024	0,003
6,80	0,0011	0,103	0,0151	0,017	0,002
7,20	0,0007	0,077	0,0107	0,014	0,001
7,60	0,0005	0,057	0,0076	0,009	0,001
8,00	0,0003	0,0427	0,0053	0,006	0,001
8,40	0,0002	0,032	0,0038	0,004	0,000
8,80	0,0002	0,023	0,0030	0,003	
9,20	0,0001	0,017	0,0018	0,002	
9,60	0,0001	0,012	0,0013	0,001	
10,0		0,009	0,0009	0,001	
11		0,004	0,0004		
12		0,0017	0,0001		
13		0,0007			

APPENDICE 5

A. Table des fonctions de Tarassov*

$\frac{\theta}{T}$	C_1									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,958	5,953	5,938		5,910		5,886		5,846	
1	5,793	5,774	5,726	5,695	5,651	5,618	5,666	5,517	5,472	5,421
2	5,368	5,319	5,261	5,208	5,152	5,093	5,038	4,970	4,916	4,865
3	4,791	4,733	4,660	4,601	4,540	4,481	4,416	4,359	4,299	4,246
4	4,182	4,123	4,068	4,013	3,953	3,901	3,844	3,795	3,739	3,689
5	3,640	3,592	3,542	3,494	3,442	3,383	3,345	3,287	3,249	3,206
6	3,166	3,117	3,074	3,030	2,989	2,948	2,909	2,870	2,831	2,793

* Voir pour plus de détails Чернопленков Н. А., ЖФХ (Revue de la chimie physique), 1951, vol. 25, pages 878 à 883. En ce qui concerne les valeurs des fonctions de Tarassov pour le calcul des autres propriétés voir Чернопленков Н. А., ЖФХ (Revue de la chimie physique), 1953, vol. 27, pages 1090 à 1102.

Suite

$\frac{\theta}{T}$	C_2									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,958	5,957	5,952		5,902		5,846		5,79	
1	5,73	5,70	5,63	5,56	5,51	5,44	5,38	5,30	5,24	5,16
2	5,09	5,01	4,93	4,84	4,77	4,68	4,60	4,51	4,43	4,34
3	4,25	4,17	4,07	3,98	3,90	3,82	3,74	3,66	3,57	3,49
4	3,41	3,33	3,24	3,18	3,09	3,02	2,95	2,88	2,81	2,74
5	2,68	2,61	2,54	2,49	2,42	2,37	2,30	2,24	2,19	2,15
6	2,09	2,04	1,98	1,95	1,89	1,85	1,80	1,76	1,72	1,69

$\frac{\theta}{T}$	C_1	C_2	$\frac{\theta}{T}$	C_1	C_2	$\frac{\theta}{T}$	C_1	C_2
7	2,758	1,65	10	1,961	0,860	16	1,226	0,336
8	2,458	1,34	12	1,634	0,597	18	1,039	0,265
9	2,175	1,061	14	1,401	0,439	20	0,981	0,215

B. Tables des fonctions de Debye

$\frac{\theta}{T}$	C_V									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,961	5,96	5,95	5,94	5,92	5,89	5,86	5,82	5,78	5,74
1	5,676	5,62	5,55	5,49	5,42	5,35	5,27	5,19	5,10	5,01
2	4,919	4,83	4,74	4,65	4,55	4,44	4,34	4,24	4,14	4,04
3	3,945	3,84	3,74	3,65	3,55	3,45	3,36	3,27	3,18	3,09
4	2,9999	2,91	2,83	2,75	2,67	2,59	2,51	2,43	2,35	2,27
5	2,200	2,13	2,06	2,00	1,94	1,88	1,82	1,76	1,70	1,64
6	1,583	1,53	1,48	1,43	1,38	1,34	1,30	1,26	1,22	1,18
7	1,138	1,103	1,068	1,034	1,001	0,969	0,938	0,908	0,880	0,854
8	0,831	0,811	0,721	0,771	0,751	0,732	0,713	0,694	0,675	0,656
9	0,637	0,618	0,599	0,580	0,561	0,542	0,524	0,506	0,487	0,469
10	0,451	0,435	0,421	0,409	0,398	0,388	0,378	0,368	0,359	0,351
11	0,343	0,335	0,327	0,319	0,311	0,303	0,295	0,287	0,280	0,273
12	0,267	0,261	0,255	0,249	0,243	0,237	0,231	0,225	0,220	0,215
13	0,210	0,205	0,200	0,196	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172
14	0,168	0,164	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,146	0,143	0,140
15	0,137	0,134	0,131	0,128	0,125	0,123	0,121	0,119	0,117	0,115

$\frac{\theta}{T}$	C_V	$\frac{\theta}{T}$	C_V	$\frac{\theta}{T}$	C_V	$\frac{\theta}{T}$	C_V	$\frac{\theta}{T}$	C_V
16	0,113	19	0,067	22	0,0433	25	0,0296	28	0,0211
17	0,094	20	0,058	23	0,0380	26	0,0262	29	0,0189
18	0,079	21	0,0499	24	0,0335	27	0,0234	30	0,0172

Suite

$$\frac{U-U_0}{T}=\frac{1}{T}\int_0^T C_V dT$$

$\frac{\theta}{T}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,961	5,739	5,526	5,317	5,115	4,917	4,726	4,540	4,362	4,190
1	4,021	3,858	3,699	3,549	3,402	3,262	3,126	2,995	2,867	2,742
2	2,626	2,516	2,409	2,307	2,207	2,110	2,019	1,931	1,846	1,766
3	1,689	1,615	1,544	1,477	1,413	1,353	1,295	1,239	1,185	1,133
4	1,083	1,037	0,994	0,953	0,913	0,874	0,837	0,801	0,766	0,732
5	0,702	0,672	0,644	0,619	0,595	0,571	0,548	0,526	0,504	0,483
6	0,462	0,444	0,426	0,409	0,393	0,379	0,366	0,352	0,339	0,326
7	0,313	0,302	0,291	0,281	0,270	0,261	0,252	0,242	0,234	0,227
8	0,220	0,214	0,208	0,202	0,196	0,191	0,186	0,180	0,175	0,169
9	0,164	0,159	0,154	0,149	0,144	0,138	0,134	0,129	0,124	0,120
10	0,1150	0,1108	0,1071	0,1039	0,1010	0,0984	0,0958	0,0932	0,0908	0,0887
11	0,0867	0,0846	0,0825	0,0805	0,0784	0,0764	0,0743	0,0723	0,0705	0,0687
12	0,0672	0,0656	0,0641	0,0626	0,0611	0,0596	0,0581	0,0566	0,0553	0,0540
13	0,0527	0,0515	0,0503	0,0491	0,0481	0,0471	0,0461	0,0451	0,0441	0,0431
14	0,0420	0,0411	0,0403	0,0395	0,0388	0,0380	0,0373	0,0365	0,0358	0,0350
15	0,0343	0,0335	0,0328	0,0320	0,0313	0,0308	0,0303	0,0298	0,0293	0,0288

$$-\frac{G-U_0}{T}=\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_V dT$$

$\frac{\theta}{T}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	—	15,93	12,02	9,82	8,32	7,20	6,320	5,605	5,011	4,508
1	4,081	3,699	3,368	3,079	2,822	2,593	2,386	2,201	2,033	1,880
2	1,743	1,617	1,503	1,399	1,302	1,214	1,133	1,058	0,990	0,926
3	0,8673	0,8130	0,7627	0,7164	0,6738	0,6330	0,5960	0,5618	0,5293	0,4997
4	0,4713	0,4453	0,4214	0,3989	0,3778	0,3580	0,3392	0,3215	0,3047	0,2888
5	0,2742	0,2608	0,2478	0,2363	0,2253	0,2148	0,2049	0,1953	0,1862	0,1773
6	0,1689	0,1611	0,1539	0,1471	0,1409	0,1352	0,1299	0,1247	0,1197	0,1147
7	0,1098	0,1056	0,1015	0,0975	0,0938	0,0902	0,0869	0,0836	0,0805	0,0777
8	0,0752	0,0731	0,0710	0,0690	0,0670	0,0650	0,0630	0,0610	0,0591	0,0573
9	0,0555	0,0537	0,0519	0,0501	0,0483	0,0466	0,0449	0,0433	0,0417	0,0401
10	0,0386	0,0371	0,0358	0,0348	0,0338	0,0329	0,0320	0,0311	0,0303	0,0296
11	0,0289	0,0282	0,0275	0,0268	0,0261	0,0254	0,0247	0,0241	0,0235	0,0229
12	0,0224	0,0218	0,0213	0,0208	0,0203	0,0198	0,0193	0,0188	0,0184	0,0180
13	0,0175	0,0171	0,0167	0,0164	0,0160	0,0157	0,0154	0,0150	0,0147	0,0144
14	0,0140	0,0137	0,0134	0,0132	0,0129	0,0126	0,0124	0,0122	0,0119	0,0117

APPENDICE 6

Valeurs des températures caractéristiques pour certains gaz *

Gaz	θ	Gaz	θ_1	θ_2	θ_3
Br_2	461	CCl_4	341 (2)	440 (3)	630
CO	3085	CH_4	1870 (3)	2170 (2)	4320 (3)
Cl_2	801	COS	746 (3)	1230	2936
F_2	1533	CO_2	960 (2)	1830	3380
HBr	4200	CS_2	568 (2)	939	2194
HCl	4130	C_2H_2	859 (2)	1044 (2)	2838
HF	5790	C_2N_2	730 (2)	1060 (2)	1230 (2)
HI	3245	HCN	1020 (2)	2290	4710
H_2	6130	H_2O	2290	5730	5510
I_2	305	H_2S	1810	3750 (2)	
NO	2705	NH_3	1357	2336 (2)	4176
N_2	3350	N_2O	844 (2)	1842	3195
O_2	2224	SO_2	750	1650	1950

* La température θ_4 pour CCl_4, CH_4, C_2H_2, C_2N_2, NH_3 est respectivement égale à 1114 (3), 4400, 4693 (3), 3080, 4776 (2). La température θ_5 pour C_2H_2 et C_2N_2 est respectivement égale à 4826 et 3340.

APPENDICE 7

Valeurs des constantes physiques principales et relations entre certaines grandeurs

Grandeur	CGS et hors système	S.I. (M.K.S.A)
Nombre d'Avogadro N_A	$(6{,}022045 \pm 0{,}000031) \times 10^{23}$ mole^{-1}	$(6{,}022045 \pm 0{,}000031) \times 10^{23}$ mole^{-1}
Volume du gaz parfait dans des conditions normales à 0 °C	22413,6 cm³/mole 22,4130 l/mole	22,4136 m³/mole
Calorie thermochimique, cal	$4{,}18400 \cdot 10^7$ erg	4,18400 J
Atmosphère (physique), atm	1,013 250 dyn/cm³ 760 mm Hg	101 325 N/m³
Bar	$1 \cdot 10^6$ dyn/cm²	$1 \cdot 10^5$ N/m²
Torr	1 mm Hg	133,322 Pa
Constante universelle de gaz, R	$(8{,}31441 \pm 0{,}00026) \times 10^7$ erg/(mole·K) $(1{,}98717 + 0{,}00008)$ cal/(mole·K) $(82{,}0556 + 0{,}0035)$ cm³·atm/(mole·K)	$(8{,}31441 \pm 0{,}00026)$ J/(mole·K)
Constante de Boltzmann, $k = R/N_A$	$(1{,}380662 \pm 0{,}000044) \times 10^{-16}$ erg/K	$(1{,}380662 \pm 0{,}000044) \times 10^{-23}$ J/K
Constante de Planck, h	$(6{,}626176 \pm 0{,}000036) \times 10^{-27}$ erg/s	$(6{,}626176 \pm 0{,}000036) \times 10^{-34}$ J·s
Charge de l'électron, e	$(1{,}6021892 \pm 0{,}0000046) \times 10^{-20}$ u. é. m. $(4{,}80298 + 0{,}00007) \times 10^{-10}$ u. é. st	$(1{,}6021892 \pm 0{,}0000046) \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday, $R \ln x$	$(9{,}648456 + 0{,}000027)$ C/éq.-g $(19{,}14447 + 0{,}00082) \times 10^7 \lg x$ erg/(mole·K) $(4{,}57563 \pm 0{,}00019) \lg x$ cal/(mole·K)	$(9{,}648456 + 0{,}000027) \times 10^{-4}$ C/mole $(19{,}14447 \pm 0{,}00082) \lg$ J/(mole·K)

APPENDICE 8

Valeurs de γ pour τ de 1 à 3,5

π	γ														
	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,7	3,0	3,5
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1	0,612	0,735	0,814	0,870	0,906	0,926	0,948	0,956	0,964	0,976	0,990	1,000	1,006	1,010	1,014
2	0,385	0,560	0,668	0,760	0,824	0,822	0,898	0,914	0,930	0,956	0,980	1,000	1,012	1,002	1,028
3	0,288	0,435	0,560	0,668	0,748	0,806	0,854	0,880	0,902	0,940	0,974	1,000	1,020	1,032	1,046
4	0,248	0,370	0,494	0,602	0,690	0,764	0,824	0,858	0,882	0,930	0,972	1,000	1,030	1,048	1,062
5	0,226	0,338	0,464	0,566	0,654	0,736	0,802	0,842	0,866	0,922	0,972	1,008	1,042	1,062	1,080
6	0,210	0,318	0,442	0,544	0,634	0,720	0,788	0,834	0,860	0,920	0,978	1,014	1,052	1,074	1,098
7	0,202	0,310	0,430	0,532	0,626	0,710	0,780	1,832	0,860	0,926	0,988	1,026	1,068	1,092	1,112
8	0,200	0,308	0,428	0,528	0,624	0,712	0,784	0,834	0,868	0,934	1,000	1,040	1,086	1,110	1,136
9	0,200	0,310	0,430	0,532	0,630	0,720	0,792	0,840	0,878	0,948	1,014	1,058	1,106	1,130	1,158
10	0,202	0,312	0,434	0,542	0,640	0,730	0,806	0,852	0,890	0,964	1,034	1,076	1,128	1,153	1,180
11	—	—	0,460	0,552	0,654	0,746	0,810	0,866	0,908	0,982	1,054	1,100	1,152	1,174	1,204
12	—	—	0,474	0,566	0,668	0,760	0,834	0,884	0,928	1,008	1,078	1,126	1,174	1,198	1,226
13	—	—	0,490	0,582	0,686	0,778	0,852	0,906	0,952	1,014	1,106	1,152	1,202	1,222	1,250
14	—	—	0,510	0,598	0,706	0,798	0,874	0,930	0,978	1,066	1,134	1,180	1,228	1,248	1,280
15	—	—	0,532	0,620	0,728	0,826	0,902	0,958	1,006	1,100	1,166	1,214	1,256	1,280	1,310
16	—	—	0,554	0,646	0,758	0,854	0,934	0,996	1,036	1,114	1,198	1,240	1,290	1,310	1,340
17	—	—	0,554	0,672	0,786	0,890	0,970	1,026	1,072	1,172	1,230	1,274	1,322	1,342	1,368
18	—	—	0,578	0,706	0,824	0,930	1,006	1,066	1,110	1,208	1,270	1,310	1,354	1,374	1,402
19	—	—	0,604	0,738	0,860	0,970	1,050	1,106	1,150	1,248	1,308	1,348	1,392	1,414	1,434
20	—	—	0,628	0,768	0,894	1,006	1,088	1,142	1,180	1,288	1,340	1,386	1,432	1,442	1,468
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,328	1,406	1,418	1,472	1,476	1,504
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,366	1,426	1,466	1,514	1,522	1,534

Valeurs de γ pour τ de 3,5 à 35

π	γ															
	3,5	5	6	7	8	9	10	12	15	16	18	20	22	25	30	35
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	1,080	1,076	1,071	1,063	1,056	1,057	1,048	1,043	1,038	1,036	1,030	1,028	1,024	1,019	1,015	1,012
10	1,180	1,167	1,152	1,135	1,120	1,117	1,102	1,088	1,072	1,070	1,061	1,052	1,048	1,039	1,031	1,028
15	1,310	1,274	1,244	1,214	1,194	1,181	1,160	1,136	1,110	1,108	1,087	1,080	1,072	1,058	1,045	1,042
20	1,468	1,402	1,346	1,302	1,274	1,248	1,210	1,182	1,152	1,148	1,127	1,110	1,100	1,082	1,060	1,054
25	—	1,540	1,450	1,398	1,356	1,318	1,284	1,434	1,192	1,188	1,158	1,142	1,128	1,106	1,084	1,070
30	—	0,686	1,570	1,502	1,444	1,392	1,352	1,292	1,234	1,228	1,192	1,176	1,156	1,130	1,106	1,086
35	—	1,868	1,708	1,612	1,534	1,470	1,424	1,350	1,284	1,270	1,228	1,208	1,184	1,160	1,126	1,104
40	—	2,028	1,854	1,728	1,630	1,554	1,492	1,410	1,328	1,312	1,266	1,240	1,212	1,178	1,146	1,118
45	—	2,228	2,018	1,850	1,736	1,644	1,570	1,470	1,380	1,354	1,306	1,274	1,242	1,202	1,168	1,134
50	—	2,450	2,190	1,986	1,850	1,744	1,654	1,534	1,432	1,400	1,346	1,308	1,272	1,228	1,188	1,152
55	—	2,694	2,372	2,126	1,968	1,844	1,740	1,598	1,486	1,448	1,388	1,342	1,302	1,252	1,208	1,168
60	—	2,966	2,570	2,274	2,098	1,952	1,828	1,644	1,546	1,500	1,432	1,380	1,334	1,278	1,230	1,182
65	—	—	—	—	—	—	—	—	1,602	1,552	1,476	1,416	1,368	1,306	1,252	1,196
70	—	—	—	—	—	—	—	—	1,662	1,608	1,526	1,454	1,380	1,332	1,272	1,214
75	—	—	—	—	—	—	—	—	1,728	1,668	1,590	1,494	1,438	1,362	1,292	1,238
80	—	—	—	—	—	—	—	—	1,794	1,728	1,622	1,538	1,472	1,390	1,314	1,248
85	—	—	—	—	—	—	—	—	1,862	1,790	1,672	1,582	1,512	1,426	1,338	1,268
90	—	—	—	—	—	—	—	—	1,930	1,862	1,726	1,626	1,548	1,456	1,360	1,288
95	—	—	—	—	—	—	—	—	2,002	1,912	1,774	1,668	1,590	1,490	1,380	1,308
100	—	—	—	—	—	—	—	—	2,070	1,978	1,828	1,712	1,628	1,528	1,402	1,328

APPENDICE 9

Paramètres critiques de certains liquides

Corps	t_{cr}	P_{cr}	V_{cr}	Corps	t_{cr}	P_{cr}	V_{cr}
Eléments, corps simples et composés inorganiques							
Ar	—122,5	48,0	75,2	HF	188	64,1	59
He	—267,9	2,26	57,5	HI	150	81,1	
Kr	—63,8	54,3	92,3	H_2O	374,2	218,5	56
Ne	—228,7	26,9	41,7	H_2S	100,4	88,9	97,7
Xe	16,59	57,6	119,5	NH_3	132,3	111,3	73,1
Br_2	311	102	135	NO	—93	64,6	58
Cl_2	144,0	76,1	124	NO_2	158	100	82
F_2	—129	55		N_2O	36,4	71,6	97,3
H_2	239,9	12,80	65,5	N_2O_4	158	100	82
N_2	—149,9	38,5	92,1	PF_3	—2,0	42,7	
O_2	—118,4	50,1	78	PH_3	51,3	64,5	
O_3	—12,1	54,6	89,4	SF_6	45,6	37,1	199
$BiBr_3$	947	83	302	SO_2	157,5	77,8	122
$BiCl_3$	905	118,1	261	SO_3	218	81	126
CF_4	—45,4	36,9	136	$SbCl_3$	520,9		271
C_2F_4	33	39,1	172	$SiCl_4$	233	37,0	291
CO	—140,2	34,5	93	SiF_4	—14,1	36,7	
CO_2	31,0	72,9	94	SiF_3Cl	34,5	34,2	
$COCl_2$	182	56	190	SiF_2Cl_2	95,8	34,5	
CS_2	279	78,0	173	$SiFCl_3$	165,3	35,5	
$GeCl_4$	279	38,0	330	SiH_4	—3	42,2	104
HBr	89,8	84,0		$SnCl_4$	318,7	37,0	351
HCN	183,5	53,2	139	Air	—140,9	37,2	
HCl	51,4	81,5	86,8				
Composés organiques							
CH_4	—82,6	45,7	100	*iso*-C_4H_{10}	134,9	36,0	263
C_2H_2	35,2	61,6	112	*cyclo*-C_5H_{10}	238,6	44,6	260
C_2H_4	9,2	50,0	124	*n*-C_5H_{12}	196,6	33,3	311
C_2H_6	32,3	48,2	148	*iso*-C_5H_{12}	187,8	32,9	308
C_3H_6	91,8	45,6	181	C_5H_{12}, néo-pentane	160,6	31,57	303
C_3H_8	96,7	42,0	200	C_6H_6	288,5	48,6	260
C_4H_6, butadiène-1,3	152	42,7	221	*cyclo*-C_6H_{12}	280	40	308
C_4H_8, butène-1	146,4	39,7	240	C_6H_{12}, méthylcyclopentane	259,6	37,4	319
C_4H_8, butène-2	157	41	236				
C_4H_{10}	152,0	36,0	255				

Suite

Corps	t_{cr}	P_{cr}	V_{cr}	Corps	t_{cr}	P_{cr}	V_{cr}
n-C_6H_{14}	234,7	29,9	368	CH_3COOCH_3	233,7	46,3	228
$C_6H_5CH_3$	320,8	41,6	320	$H_3CCOOC_3H_7$	264,9	40,1	285
C_7H_{14}, méthylcyclohexane	299,1	34,32	344	$CH_3COOC_2H_5$	250,1	37,8	286
				$CH_3COOC_3H_7$	276,2	32,9	345
C_7H_{14}, éthylcyclopentane	296,3	33,5	375	CCl_4	238,1	45,0	276
n-C_7H_{16}	267,0	27,0	426	CCl_3F	198,0	43,0	248
n-C_8H_{18}	296,7	24,6	490	CCl_2F_2	111,5	39,6	218
C_9H_{12}, 1,2,4-triméthylbenzène	381,2	33	430	$CClF_3$	28,8	39	180
				$CHCl_3$	263,4	54	239
CHF_3	25,9	48	133	$CHCl_2F$	178,5	51,0	197
CH_2F_2	78,4	57,5	120	$CHClF_2$	96,4	48,5	165
CH_2CF_2	29,7	44,0	155	CH_2Cl_2	237	60	180
CH_3CHF_2	113,5	44,3	181	CH_3Cl	143,1	65,9	143
CH_3CF_3	73,1	37,1	193	CH_3F	44,6	58,0	113
CH_3OH	240,0	78,5	118	CCl_3CF_3	214,1	33,7	325
C_2H_5OH	243,0	63	167	C_2H_5Br	230,7	61,5	251
C_3H_7OH	264,0	50,2	220	C_2H_5Cl	187,2	52	195
CH_3OCH_3	126,9	53,0	193	C_2H_5F	102,2	46,6	
$C_2H_5OC_2H_5$	194	35,6	280	CH_2ClCH_2Cl	288	53	225
$C_2H_5OC_3H_7$	227,4	32,1	339	C_6H_5Br	397	44,6	343
CH_3COCH_3	235,5	46,6	213	C_6H_5Cl	359,2	44,6	308
$C_2H_5COCH_3$	260	39,5	290	C_6H_5F	286,6	44,6	271
CH_3COOH	321,6	57,1	171	C_6H_5I	448	44,6	351
C_2H_5COOH	339	53	230	$N(CH_3)_3$	160,1	40,2	254
$HCOOCH_3$	214,0	59,2	172	$C_6H_5NH_2$	425,6	52,3	274
$HCOOC_2H_5$	235,5	46,8	229				

APPENDICE 10

Coefficients d'activité de certains électrolytes dans les solutions aqueuses à $t = 25$ *

Electrolyte	γ pour m											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3
$AgNO_3$							0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
$BaCl_2$				0,723	(0,66)	0,56	0,508	0,450	0,403	0,401		
$CaCl_2$							0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	1,483
$CdBr_2$	0,787	0,699	0,570	0,468	0,370	0,259	0,190	1,132	0,0780	0,0518	0,0361	0,0305
$CdCl_2$	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,1638	0,1006	0,0669	0,0441	0,0352
CdI_2			0,490	0,379	0,281	0,167	0,108	0,0685	0,0376	0,0251	0,0180	
HBr	0,966	(0,954)	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871	1,168	1,674
HCl	0,966	0,952	0,929	0,905	0,876	0,830	0,796	0,767	0,756	0,809	1,009	1,316
HNO_3	0,965	(0,953)	0,927	0,902	0,871	0,825	0,791	0,754	0,720	0,724	0,781	0,859
H_2SO_4	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,266	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KBr	0,965	(0,953)	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,595
KCl			0,927	0,902	(0,87)	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,569
KI							0,778	0,733	0,676	0,645	0,637	0,652
KOH							0,776	0,739	0,712	0,735	0,863	1,051
$MgSO_4$							(0,150)	0,107	0,0675	0,0485	0,0417	0,0492
NaBr	0,966	(0,954)	0,930	0,906	0,879	0,838	0,782	0,741	0,697	0,683	0,731	0,812
NaCl							0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
$NaNO_3$							0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH						0,82	0,764	0,735	0,688	0,677	0,707	0,782
Na_2SO_4						0,53	0,452	0,371	0,270	0,204	0,1544	0,1387
$PbCl_2$	0,859	0,803	0,704	0,612	0,497							
$ZnBr_2$					0,680	0,600	0,547	0,510	0,511	0,552	0,572	0,598
$ZnCl_2$			0,789	0,731	0,667	0,628	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287
ZnI_2		0,851	0,799	0,746	0,690	0,621	0,581	0,559	0,610	0,800	1,028	1,123
$ZnSO_4$	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,0630	0,0435	0,0357	0,0408

Suite

Electrolyte	γ pour m											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
$AlCl_3$	(0,337)	0,305	0,302	0,331	0,388	0,539		(2,536)	(5,705)	(13,28)		
$Al_2(SO_4)_3$	(0,0350)	0,0225	0,0175	0,0143	0,0142	0,0175						
$BaBr_2$	0,517	0,469	0,450	0,438	0,446	0,473	(0,552)	0,661	(0,878)	(1,254)		
BaI_2	0,536	0,503	0,496	0,517	0,556	0,642	(0,86)	1,208	(1,791)	(2,72)	(6,97)	(20,0)
$CaBr_2$	0,532	0,492	0,481	0,490	0,521	0,596	(0,81)	1,119	1,654	2,53	6,27	18,43
CaI_2	0,552	0,524	0,524	0,553	0,605	0,731	(1,01)	1,617	(2,468)	(3,973)	(11,63)	(42,3)
$Ca(NO_3)_2$	0,488	0,429	0,397	0,365	0,349	0,338	0,338	0,347	0,362	0,382	0,438	0,510
$Cd(NO_3)_2$	0,516	0,467	0,445	0,428	0,426	0,436	(0,48)	0,518	0,573	(0,630)	(0,764)	(0,919)
$CdSO_4$	0,150	0,102	0,0829	0,0615	0,0505	0,0415	0,0342	0,0321	0,0317	0,0329		
$CoCl_2$	0,523	0,479	0,463	0,462	0,479	0,531	(0,685)	0,860	1,120	1,458	2,22	
$Co(NO_3)_2$	0,540	0,474	0,465	0,448	0,458	0,493	(0,585)	0,730	0,926	1,189	1,984	3,33
CsBr	0,754	0,694	0,654	0,603	0,571	0,538	0,505	0,486	0,474	0,465	0,457	0,453
$CsCH_3COO$	0,799	0,771	0,761	0,762	0,776	0,802	0,868	0,950	1,041	1,145	(1,397)	(1,689)
CsCl	0,756	0,694	0,656	0,606	0,575	0,544	0,514	0,496	0,485	0,479	0,474	0,475
CsI	0,754	0,692	0,651	0,599	0,567	0,533	0,495	0,470	0,450	0,434		
$CsNO_3$	0,733	0,655	0,602	0,528	0,478	0,422						
CsOH	0,809	0,774	0,757	0,752	0,76	0,785						
Cs_2SO_4	0,464	0,390	0,345	0,297	0,267	0,240	0,215	(0,200)	(0,191)	(0,184)	(0,177)	(0,173)
$CuCl_2$	0,510	0,457	0,431	0,413	0,411	0,419	(0,434)	0,463	0,496	0,522	0,575	0,623
$Cu(NO_3)_2$	0,512	0,461	0,440	0,427	0,432	0,456	(0,528)	0,610	0,728	0,905	1,384	2,05
$CuSO_4$	0,150	0,104	0,0829	0,0620	0,0512	0,0423						
$FeCl_2$	0,520	0,475	0,456	0,452	0,465	0,509	(0,640)	0,790	0,923	1,215	1,773	2,479
$HClO_4$	0,803	0,778	0,768	0,769	0,785	0,823	0,923	1,055	1,227	1,448	2,08	3,11
HI	0,818	0,807	0,811	0,839	0,883	0,965	1,139	1,356	1,641	2,015	(3,122)	(5,06)
$KBrO_3$	0,745	0,674	0,625	0,552								

Suite

Electrolyte	γ pour m											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
KCH_3COO	0,796	0,766	0,754	0,751	0,759	0,783	0,840	0,910	0,995	1,086	(1,284)	(1,503)
KCNS	0,769	0,716	0,685	0,646	0,623	0,599	0,573	0,556	0,546	0,538	0,529	0,524
$KClO_3$	0,749	0,681	0,635	0,568	0,518							
KF	0,775	0,727	0,700	0,670	0,654	0,645	0,646	0,658	0,678	0,705	0,779	0,874
KH_2PO_4	0,731	0,653	0,602	0,529	0,477	0,421	0,359					
KNO_3	0,739	0,663	0,614	0,545	0,496	0,443	0,380	0,333	0,297	0,269		
K_2CrO_4	0,466	0,390	0,347	0,298	0,269	0,240	0,215	0,200	0,194	0,194		
K_2SO_4	0,436	0,356	0,313	0,261	0,229							
LiBr	0,796	0,766	0,756	0,753	0,767	0,803	0,896	1,015	1,16	1,341	1,897	2,74
$LiCH_3COO$	0,784	0,742	0,721	0,700	0,689	0,689	0,705	0,729	0,762	0,798	0,877	(0,964)
LiCl	0,790	0,757	0,744	0,739	0,748	0,774	0,838	0,921	1,026	1,156	1,510	2,02
$LiClO_4$	0,812	0,794	0,792	0,808	0,834	0,887	(0,995)	1,158	1,350	1,582	2,18	(2,98)
LiI	0,815	0,802	0,804	0,824	0,852	0,910	1,03	1,198	1,418	1,715	(2,536)	(3,87)
$LiNO_3$	0,788	0,752	0,736	0,726	0,729	0,743	0,783	0,835	0,896	0,966	1,125	1,310
LiOH	0,718	0,663	0,628	0,583	0,553	0,529	0,500	0,485	0,475	0,467	0,454	0,456
Li_2SO_4	0,478	0,406	0,369	0,326	0,303	0,283	0,270	0,269				
$MgBr_2$	0,542	0,512	0,511	0,538	0,591	0,714	(1,04)	1,593	2,56	4,20	12,2	36,1
$MgCl_2$	0,528	0,488	0,476	0,480	0,505	0,569	(0,775)	1,051	1,538	2,32	5,53	13,92
$Mg(ClO_4)_2$	0,577	0,565	0,576	0,633	0,723	0,925	(1,51)	2,59	4,78	8,99	33,3	
MgI_2	0,571	0,550	0,558	0,605	0,688	0,879	(1,41)	2,39	4,27	7,81	28,6	113
$Mg(NO_3)_2$	0,522	0,480	0,467	0,469	0,488	0,536	(0,66)	0,835				
$MnCl_2$	0,518	0,471	0,452	0,442	0,450	0,481	(0,571)	0,671	0,796	0,938	1,240	1,56
$MnSO_4$	0,150	0,105	0,0848	0,0640	0,0530	0,0439	0,0373	0,0351	0,0349	0,0373	0,0473	
$NaBrO_3$	0,758	0,696	0,657	0,605	0,569	0,528	(0,481)	0,450	0,426			
$NaCH_3COO$	0,791	0,757	0,744	0,735	0,740	0,757	0,799	0,851	0,914	0,982	(1,132)	(1,297)
NaCNS	0,787	0,750	0,731	0,715	0,710	0,712	0,727	0,744	0,779	0,814	0,897	1,009

$NaClO_3$	0,772	0,720	0,688	0,645	0,617	0,589	(0,558)	0,538	0,525	0,515	0,500	0,488
$NaClO_4$	0,775	0,729	0,701	0,668	0,648	0,629	(0,614)	0,609	0,609	0,611	0,626	0,648
NaF	0,765	0,710	0,676	0,632	0,603	0,573						
NaI	0,787	0,751	0,735	0,723	0,724	0,736	0,771	0,820	0,883	0,978	1,25	1,72
NaH_2PO_4	0,744	0,675	0,629	0,563	0,517	0,468	(0,410)	0,371	0,343	0,320	0,293	0,276
Na_2CrO_4	0,479	0,407	0,364	0,317	0,289	0,261	0,237	0,229	0,232	0,244	0,294	(0,410)
$Na_2S_2O_3$	0,466	0,390	0,347	0,298	0,267	0,239	0,214	0,202	0,199	0,203	(0,222)	
$NiCl_2$	0,523	0,479	0,463	0,464	0,482	0,536	(0,70)	0,906	1,236	1,692	2,96	4,69
$NiSO_4$	0,150	0,105	0,0848	0,0627	0,0515	0,0425	0,0360	0,0343	0,0357			
RbBr	0,763	0,706	0,673	0,632	0,605	0,578	0,552	0,536	0,526	0,520	0,514	0,515
$RbCH_3COO$	0,796	0,767	0,756	0,755	0,766	0,792	0,856	0,933	1,023	1,126	(1,365)	(1,644)
RbCl	0,764	0,709	0,685	0,634	0,607	0,583	0,559	0,546	0,539	0,536	0,538	0,543
RbI	0,762	0,705	0,671	0,629	0,602	0,575	0,548	0,533	0,524	0,518	0,515	0,517
$RbNO_3$	0,734	0,658	0,606	0,534	0,485	0,430	0,366	0,321	0,285	0,257	0,216	
Rb_2SO_4	0,460	0,382	0,338	0,285	0,234	0,224	0,197					
$SrBr_2$	0,527	0,483	0,468	0,467	0,484	0,535	(0,68)	0,906	(1,269)	(1,791)	(3,897)	
$SrCl_2$	0,515	0,466	0,446	0,437	0,437	0,465	(0,55)	0,675	0,862	1,135	1,993	
SrI_2	0,549	0,516	0,513	0,532	0,573	0,675	(0,90)	1,396	(2,12)	(3,31)	(9,01)	(28,14)
$Sr(NO_3)_2$	0,478	0,410	0,373	0,329	0,302	0,283	(0,258)	0,238	0,232	0,223	0,214	
$Th(NO_3)_4$	0,279	0,225	0,203	0,189	0,191	0,207	(0,262)	0,326	0,405	0,486	0,647	0,791
$TlCH_3COO$	0,750	0,686	0,644	0,589	0,553	0,515	0,472	0,444	0,422	0,405	0,376	0,354
$Zn(ClO_4)_2$	0,581	0,564	0,573	0,629	0,720	0,929	(1,5)	2,74	5,15	9,99	38,8	
$Zn(NO_3)_2$	0,530	0,487	0,472	0,471	0,487	0,533	(0,650)	0,814	1,045	1,358	2,30	3,86

* Entre parenthèses sont mentionnées les valeurs calculées par interpolation graphique, par extrapolation ou au moyen du calcul comparatif.

INDEX

Accumulateur, analyse thermodynamique 423
—, processus de charge et de décharge 25
Activité 154, 398
—, coefficient d' 31, 153, 183 399
— du constituant de la solution idéale 261
— du corps pur 155
— des électrolytes 408
— en fonction de *P* et de *T* 402
— des ions 403
—, méthodes de calcul 403
— des non-électrolytes 403
Additivité des capacités calorifiques 69, 262
— des énergies de liaison 52
— des enthalpies 262, 268, 517
— des entropies 482, 501
— des pressions 139
— — partielles 138
— des températures critiques 337
— des volumes partiels 139
Affinité chimique 418
ALEXÉEV, règle de la droite médiane d' 341
AMAGAT, loi d' 139
AVOGADRO, loi d' 137
—, nombre d' 32, 105, 142, 550

BEATTIE-BRIDGEMAN, équation d'état de 145
BÉKÉTOV, loi d'action des masses de 418
—, principe de travail maximal de 419
BERTHELOT, équation de 145
—, principe de voir Principe de travail maximal
BOLTZMANN, constante de 31, 105, 142, 415
—, équation de 105
BOYLE-MARIOTTE, loi de 137

Capacité calorifique 43, 57, 186
— —, additivité 69, 262
— —, adiabatique 57
— — des alliages 70
— — atomique 69
— —, calcul comparatif 70
— —, — d'après les données expérimentales 167, 170
— —, — d'après l'effet JOULE-THOMSON 163
— — des constituants du mélange de gaz parfaits 139
— — — de la solution idéale 262
— — des corps solides 63, 69
— — des cristaux 60, 69
— — des éléments 69
— — en fonction de la pression 100
— — — de la température 59, 555, 562
— — du gaz 64, 69, 552, 558, 560, 616, 621
— — isothermique 57
— — du liquide bouillant 229
— — des liquides 65, 194
— — des modifications allotropiques 69
— — moyenne 57
— — des phases coexistantes 221
— — à pression constante 57, 167, 186, 592
— — — —, dépendance par rapport à *P* 167, 168, 171
— — — —, — par rapport à la température 60

Capacité calorifique à pression constante des gaz 188
— — — — — parfaits 64, 66, 138
— — — — — réels 167, 171
— — — — des liquides 194
— —, relation entre C_P et C_V 59, 62, 138, 172
— — des scories 70
— — des solutions 70, 253, 262
— — standard 67, 552, 555, 562, 609
— — de la vapeur saturante 222
— — des verres 70
— — à volume constant 57
— — — — des gaz parfaits 64, 138, 552, 555
CARNOT-CLAUSIUS, théorème de 86, 93, 98
CARNOT, cycle de 85
—, théorème de 92, 98
Chaleur 20, 33 voir aussi Effets thermiques des réactions
— d'atomisation 52
— de combustion 45, 51, 55
— de compression isochore 117
— de condensation 294
—, dépendance par rapport à la température 47, 71, 224, 434, 453
— de dilatation et de compression isothermiques 117
— — isobare 117
— de dilution 258
— — différentielle 258
— de dissociation 457
— de dissolution 255
— — dernière 256
— — différentielle 255, 276
— — intégrale 255
— — des liquides dans les liquides 341
— — première 256
—, équivalent mécanique 34
— d'évaporation voir Vaporisation, chaleur de
— de formation 50, 255
— — des composés cristallins inorganiques 50, 52
— — — organiques 50, 53
— — des corps gazeux 52
— — ions 49
— de fusion 235, 276
— d'isomérisation 46
— molaire partielle 248, 253, 262
— réduite 92
— spécifique 70
— — vraie 57
— standard 56, 592, 609, 613
— de sublimation 52, 198
Chaleur, tableaux 592
— de transformation 20
— des transformations de phase 199, 224, 423
—, transformation en travail 85
— de vaporisation voir Vaporisation, chaleur de
— — des corps associés 229
— —, équations de calcul 221, 229, 230, 233
— — en fonction de la température 225
CLAPEYRON-CLAUSIUS, équation de 196, 236 voir aussi Pression de la vapeur du corps pur
CLAPEYRON, équation de voir MENDÉLÉEV-CLAPEYRON, équation de
CLAUSIUS, postulat de 84, 86
Coefficient(s) voir aussi Constantes, Nombres
— d'activité 31, 153, 183, 399
— — du constituant de la solution 399, 413
— — des électrolytes 399, 408, 626
— — des gaz (coefficient de fugacité) 153, 182, 529
— — des hydrocarbures gazeux 326
— — des ions 413
— — dans des mélanges d'électrolytes 413
— — des non-électrolytes 403, 417
— d'anharmonicité 562
— calorifiques 117
— de compressibilité des gaz 32, 151, 168, 180, 182
— — des liquides 190
— différentiel de l'effet JOULE-THOMSON 161, 171, 173
— de dilatation 30, 117
— d'écart 171
— d'effet frigorifique 91
— de pression 30, 117
— de répartition voir Constante d'équilibre de phase
— thermiques 117
— du viriel 144
Coexistence d'équilibre des phases 129
Complexe matériel 129
Compressibilité du liquide 191, 195
Concentration du constituant du mélange réactif 428, 517
— d'un corps peu soluble dans le liquide 280, 298
—, fractions molaires 241
— gravimétrique 242
— molaire 242

Concentration, nomogramme pour le calcul correctif 243
— en % 242
— de la solution saturée 275, 295
— — — idéale 276, 296
— de la vapeur dans les gaz comprimés 237, 264, 306
— volumique 242
Condensation capillaire 239
— lors du chauffage isochore 218
— instantanée 321
— inverse (rétrograde) 331
Constante(s) voir aussi Coefficients, Nombres
— de BOLTZMANN 31, 105, 142, 415
— chimiques conditionnelles 461
— — vraies 457, 459, 552
— cryoscopique 280
— ébullioscopique 295
— de l'équation d'état de BEATTIE-BRIDGEMAN 145
— d'équilibre chimique 426, 427, 507, 535 voir aussi Energie standard de GIBBS, variation
— — —, influence de la grandeur de la surface 533
— — —, — de *P* et *T* 429, 457, 459, 494, 514, 517, 518, 571
— — —, méthodes de calcul 435, 448, 457, 459
— — —, variation en fonction de la composition 514
— — de phase 308, 325
— d'extrapolation 281
— de HENRY 272, 297
— de PLANCK 31, 60
— de répartition 308, 336, 384
— thermodynamique d'équilibre 427
— universelle de gaz 32, 137
Constituants 129
Contenance de la chaleur voir Enthalpie
Corps standard 205
Courbe(s) binodale 377
— de condensation 311
— de cristallisation 278
— d'ébullition 311
— eutonique 373
— d'inversion de l'effet JOULE-THOMSON 166, 190
— des points du pli 332
— de sublimation 201
Cryohydrate 283
Cycle(s) de CARNOT 85
— fermés 17, 33, 85
— ouverts 34
DALTON, loi de 138
DEBYE, équation de 63, 469
—, fonctions de 63, 619
DEBYE-HÜCKEL, équations de 415
Degré de dispersion 307
— de dissociation 399
— d'évolution de la réaction 524, 546
Deuxième principe de la thermodynamique 13, 84, 449, 467
— — —, argumentation 102
— — —, expression analytique 94
— — —, formulations 84, 85, 87 à 90, 95
— — — relié au premier 99, 110
Diagrammes des phases aqueux 393
— —, composition de la vapeur — composition du liquide 315, 324, 339
— — pour l'eau 199
— — de fusibilité (d'état) 278
— — —, systèmes isomorphes 275
— — —, — non isomorphes 279, 286, 288
— — *P* — *N* (composition), liquides complètement solubles 272, 315, 318, 334
— — — —, — non miscibles 344
— — — —, — à solubilité limitée 338, 339, 343
— — — —, mélanges gazeux 343
— — — —, solutions idéales 309, 310, 380
— — — —, — non idéales 312, 313
— — *P* — *T* 197, 201, 329
— — ρ — *T* 218
— — de solubilité 281, 292
— — — de deux sels monoioniques 358, 363 à 369, 372
— — — du liquide dans les liquides 339, 341
— — — de quatre sels 395 à 397
— — — de trois liquides 375, 378 à 380
— — — — sels monoioniques 387, 389, 391 à 393
— — spatiaux 197, 199, 333
— — *T* — *N* (isobare) 310, 382, 383
— — — —, liquides complètement solubles 315, 334
— — — —, — non miscibles 346
— — — —, — à solubilité limitée 339 à 341
— — — —, systèmes non isomorphes 279, 282, 286, 288, 290, 292
— — *T* — *P* — *N* 282, 292
— — à trois éléments 375, 378 à 383, 387, 389, 392, 393

Diagrammes des phases unitaires 216 ($P - V$); 197, 199 ($P - V - T$)
Distillation 321
— en équilibre voir Vaporisation instantanée
— simple (différentielle) 321
DULONG et PETIT, règle de 69

Echelle thermodynamique des températures 18, 88
Effet (s) isotopique 566
— JOULE-THOMSON 161, 189
— — — intégral 162
— thermique (s), calcul 44, 49, 424, 430, 497
— — isobare 44, 429, 453 voir aussi Chaleur
— — —, dépendance par rapport à P 48, 177
— — —, lien avec l'effet thermique isochore 44
— — —, méthodes de calcul 74, 424, 432, 435, 453, 455, 460, 503
— — —, variation en fonction de T 71, 430, 453 à 455
— — isochores 111
— — de processus de formation du courant 421
— — standards 47, 429
— — des transformations 43 voir aussi Chaleur, dépendance par rapport à la température
— — — réversibles 100, 111, 114, 424
— — au zéro absolu 76, 454
EINSTEIN, équation d' 60, 65
—, fonctions d' 62, 63, 616
Energie 16, 33
—, additivité 52
— cinétique 35
— comme différentielle totale 38
— comme fonction caractéristique 117, 120
— du gaz 136, 548, 549, 552, 555, 558
— de GIBBS 113, 119, 126, 466, 554
— — en fonction de P et T 113
— — du gaz parfait 554, 555, 558, 562, 570
— — molaire partielle 126,
— — — —, variation 126, 246, 264, 268, 275, 295, 299, 305, 401, 427, 440
— —, représentation graphique 120
— — standard 154, 441, 503, 592
Energie de GIBBS standard, variation 440 voir aussi Constante d'équilibre chimique
— — —, — additivité 448
— — —, — en fonction de la température 435, 503
— — —, — méthodes de calcul 421, 493, 503, 569
— — —, — à 25° 441, 442, 443, 592
— —, variation dans les différentes transformations 118
— —, — en fonction de P et T 265, 435, 452
— —, — lors de l'interaction chimique 418, 434, 448, 504, 533
— —, — dans la solution idéale 264, 276, 296
— —, — lors de la transformation isothermique 151
— —, — comme travail utile maximal 113
— gravifique 19, 35
— de HELMHOLTZ 111 voir aussi Potentiel isochore
— interne 35, 112, 123
— intramoléculaire (chimique) 35, 548
— intranucléaire 35
— de liaison 52
— libre 112 voir aussi Potentiel isochore
— « liée » 112
— mécanique 123
— du mélange de gaz parfaits 139
— comme potentiel 116
— potentielle 35, 124
— de rupture de certaines liaisons (tableau) 53
— des spins nucléaires 548
— superficielle 19, 124
— de vibration au point zéro 548, 562
— « volumétrique » 124
Enthalpie 16, 39, 110, 182, 191
—, additivité 262
— du constituant du mélange de gaz 139
— comme fonction caractéristique 119
— en fonction de la pression 100
— — de la température 75, 174, 452
— de formation 44
— du gaz, calcul 167
— — en fonction de la pression 48, 172
— — — de P et T réduits 184
— — liée aux degrés de liberté intramoléculaires 555
— — — au mouvement rotatif 559
— — — — de translation 552

Enthalpie du gaz liée au mouvement vibratoire 562
— —, variation lors de la compression 185
— du liquide 191, 192
— molaire partielle 255
— comme potentiel 116
— relative 258
— de la solution 257
— — idéale 262
— du système condensé 453
— des vapeurs 294
—, variation lors de la compression isothermique du gaz 294
—, — lors de la détente isothermique du gaz 156
—, — dans les réactions exothermiques 41, 420
Entropie 92, 465
— absolue 465, 467
— —, calcul de l'équilibre 490
—, additivité 482, 501
—, calcul 473, 482
—, — en cas de mélange de gaz parfaits 139
—, — selon les changements de structure moléculaire 486
— calorimétrique 472
— des composés inorganiques 476, 480, 488
— — liquides 485
— — du même type 488
— — organiques 485
— du constituant du mélange de gaz parfaits 140
— — d'une solution idéale 265
— en fonction de la pression et du volume 100
— des gaz 172, 187
— — liée aux degrés de liberté intramoléculaires 556
— — — au mouvement de rotation 558
— — — — de translation 552
— des ions 482, 484
—, liaison avec les autres paramètres thermodynamiques 99
— du liquide 193
— du mélange d'isotopes 567
—, méthodes approchées de calcul 480
— et nature du corps 476
— nulle 470
— et probabilité thermodynamique 104, 142, 465
— de la solution 470
— spectroscopique 472
— du spin 566
Entropie du spin nucléaire 472
— standard 473
— à des superpressions 466
—, tableau des valeurs 474, 592
—, variation comme critère d'équilibre 95
—, — au cours de la dissolution 264
—, — au cours de la fusion 235
—, — lors du passage de l'élément à l'état de gaz parfait 480
—, — au point d'ébullition normal 229
—, — et principe de travail maximal 420
—, — dans les réactions chimiques 101
—, — dans un système isolé 95
—, — dans la transformation de condensation de la vapeur d'eau surfondue 142
—, — dans les transformations irréversibles 94
—, — — isothermiques 94
—, — — physiques 100
—, — — réversibles 92
—, — au cours de la vaporisation 229
—, — près de zéro absolu 451
Equation(s) voir Equations d'état
— d'ANTOINE 204
— du bilan thermique 526
— de BOLTZMANN 105
— de CLAPEYRON-CLAUSIUS 196, 224, 236
— de DEBYE 63
— de DEBYE-HÜCKEL 415
— d'EASTMAN 483
— d'état 19, 99, 120, 147, 217
— — de BARTLETT 149
— — de BEATTIE 149
— — de BEATTIE-BRIDGEMAN 145
— — de BERTHELOT D. 145
— — d'EHRENFEST 240
— — d'EINSTEIN 60, 65
— — du gaz réel 143
— — de KRITCHEVSKI 303
— — de KRITCHEVSKI-KAZARNOVSKI 149
— — de KRITCHEVSKI-MARKOV 150
— — des mélanges gazeux 149
— — de MENDÉLÉEV-CLAPEYRON 137, 139, 152, 156
— — réduite 217
— — de ROSEN 147
— — de SCHRÖDER 276
— — de SHILLER 238

Equation(s) d'état de THOMSON (KELVIN) 238
— — de VAN DER WAALS 145, 148, 159
— — de YATSIMIRSKI 483
— de GIBBS-DUHEM 248, 268
— de GIBBS-HELMHOLTZ 114, 429
— de GORBATCHEV 239
— de HERTZ 483
— de l'isobare de la réaction 429 voir aussi Equation de VAN'T HOFF
— de l'isochore de la réaction 430
— de l'isotherme de la réaction 429
— de KARAPÉTIANTZ 53, 70, 227, 229, 485
— de KHARRASH 55
— de KIRCHHOFF 72, 224
— de KIRÉEV 211, 316
— de KOBOSEV 499
— de KONOVALOV 55
— de KOUDRIAVTSEV 227
— de KRITCHEVSKI 303
— de KRITCHEVSKI-KAZARNOVSKI 299
— de LITVINOV 319
— de la loi d'action des masses 427
— de ROSSINI 253
— de STORONKINE 249
— de STRELKOV 485
— de la surface thermodynamique 120
— de TARASSOV 63
— de VAN'T HOFF 429
— de WENNER 483
Equilibre (s) chimique 130, 418
— —, calcul d'après les entropies absolues 490
— —, — d'après les méthodes approchées 493
— —, — d'après la méthode de TEMKINE-SCHWARTSMAN 497
— —, — quantique statistique 548, 569
— —, — des réactions d'un même type 503
— —, influence du gaz inerte 531
— —, — de la grandeur de la surface 533
— —, — de la pression 528
— —, — de la relation entre les réactifs 532
— —, — de la température 75, 429, 525
— — dans la phase gazeuse 428, 514
— — — liquide 517
— — des réactions voir Réactions
Equilibre(s) chimique, sources d'erreurs lors du calcul 543
— — dans le système hétérogène 518
—, conditions 110, 126, 131
—, constante voir Constante d'équilibre chimique, Equilibre chimique
—, critères 95, 114, 126, 427
— freiné 504
— gaz — gaz 342
— instable (labile) 127
— liquide — gaz voir Liquide — gaz, équilibre
— liquide — liquide 340
— liquide — phase solide 276, 348, 386
— mécanique 130
— mélange gazeux — constituant pur 306
— de phase 16, 129, 338, 520
—, principe de déplacement 134
— relatif (métastable) 128
— solution binaire — constituant pur 274
— solution — constituant cristallin 276, 296
— solution — gaz 293, 297
— solution — solution dans les mélanges binaires 308
— stable 127
— dans les systèmes comportant des liquides à solubilité limitée 338
— — hétérogènes unitaires 196
— — quaternaires 350, 386
— — ternaires 348
— thermique 130
—, types 128
— vrai (non freiné) 127, 134, 505
Equivalent mécanique de la chaleur 34
Espace des phases 102
Etat critique 213, 330
— — du corps pur 213
— — de la solution 624
— d'équilibre 21
— labile (instable) 127
— macroscopique 102, 465
— métastable 128
— microscopique 102, 465
— stable 127, 153, 158, 399, 402, 440
— standard 47, 153, 158, 399, 402, 446
— — des constituants solides 517
— — du gaz pur 153, 154
— — de la phase condensée pure 154
— — du soluté 402
— — du solvant 402
Eutectique 283

Eutectique triple 352
Eutonique 396
— congruent 396
— double 394
— non congruent 396
— triple 394, 397
Extraction 385

Facteurs de capacité et d'intensité 124, 136
FARADAY, nombre de 31, 101, 112, 421, 521
Fluctuations 106, 128
Fonction (s) α 156
— caractéristiques 110, 117, 122, 128
— de DEBYE 63
— Δ 170
— d'EINSTEIN 62, 65, 616
— d'état 35, 36
— de partition voir Somme des états
— de PLANCK 117
— Σ 437
— de TARASSOV 64, 618
Force électromotrice de la pile galvanique (f.é.m) 422, 423, 491
— ionique 416, 522
— —, règle de la 412
Fréquence(s) caractéristiques 562
— d'oscillations 32, 60, 565
Fugacité du constituant du mélange gazeux 246, 263, 299, 513
— — de la solution 271
— — — idéale 261
— des gaz 152, 172, 182, 299, 514
— — à l'état standard 154
— — en fonction de la pression 153
— —, méthodes de calcul 156, 172, 182.
— des hydrocarbures 328
— des liquides 155, 328
— de la phase condensée 155
— du soluté 271, 272, 299, 304
— du solvant 270

GAY-LUSSAC, lois de 137
Gaz inerte 531
— parfaits 48, 136, 515, 548
— —, équilibre chimique 426, 515
— —, gaz pur 136, 552, 569
— —, mélange 138, 262, 308
— réel 143
— —, calcul des propriétés, 167, 178
— —, capacité calorifique 169, 186
Gaz réel, enthalpie 167, 172, 182
— —, entropie 172, 186
— —, équation d'état 143, 146
— —, état standard 153
— —, laminage 160
GIBBS-DUHEM, équations de 248, 268, 270
GIBBS, énergie de voir Energie de GIBBS
GIBBS-HELMHOLTZ, équations de 114, 421
GIBBS, méthode de représentation de la composition 348
—, paradoxe de 140
—, postulat de 126
—, potentiel chimique 123
—, règle des phases 131
Grandeurs molaires partielles 245, 262, 268
— — —, méthodes de calcul 250
— thermodynamiques 117

HELMHOLTZ, fonction de voir Potentiel isochore
HENRY, loi de 270, 298, 340
HESS, loi de 43, 52, 83, 259, 260, 434, 438, 462
—, principe de travail maximal 419

Inertie chimique 504
Instabilité thermodynamique 508
Inversion de la capacité calorifique de la vapeur saturante 223
— de l'effet JOULE-THOMSON 165, 166
Ions, activité 399
—, coefficient d'activité 408
—, entropie standard 479, 487, 607
—, variation de potentiel isobare standard 607
Irréversibilité thermodynamique 22
Isobare de la réaction 429 voir aussi Equation de VAN'T HOFF
Isochore de la réaction 430 voir Equation de VAN'T HOFF
Isotherme 48
— critique 216
— du gaz parfait 140, 153
— — — et réel 153
— de la réaction chimique, équations 429
— de solubilité voir Diagrammes des phases de solubilité

JOULE, loi de 136
JOULE-THOMSON, effet de voir Effet de JOULE-THOMSON

KAPOUSTINSKI, méthode de calcul des chaleurs de formation des corps inorganiques 53
—, — — de l'entropie des ions 483
—, postulat de 466
KIRCHHOFF, équation de 72 voir aussi Effets thermiques des transformations, Chaleur
KIRÉEV, équation pour le calcul de la composition du mélange azéotrope 316
—, — — de la pression de la vapeur 211
—, méthode de calcul de l'entropie 503
—, — — de l'équilibre des réactions d'un même type 480
KONOVALOV, deuxième loi de 314
—, équation pour le calcul des chaleurs de combustion 55
—, première loi de 309
—, règle de 340
KOURNAKOV, analyse physico-chimique 274
—, point eutonique 357
KRITCHEVSKI, équation pour la détermination de la solubilité du gaz à une haute pression 303
KRITCHEVSKI-KAZARNOVSKI, équation pour la détermination de la solubilité des gaz dans les liquides 299
— —, — d'état 149

Laminage 160, 191
LE CHATELIER, principe de 134, 265, 430, 505, 527, 529
LEWIS, fugacité 152
—, grandeurs molaires partielles 245
Liquide, calcul des propriétés 178, 190, 191, 194, 195
—, capacité calorifique 65, 194 voir aussi Capacité calorifique
—, chaleur de vaporisation voir Chaleur de vaporisation
—, compressibilité voir Compressibilité du liquide 191
—, état standard 155
—, pression de la vapeur saturante voir Pression de la vapeur
Liquide, tension superficielle 238
—, transformation continue en vapeur 198, 215
Liquide — gaz, équilibre 196, 308, 323, 520
— —, liquides miscibles 323
— —, — non miscibles 344
— —, mélanges binaires complètement solubles 341
— —, — — à solubilité limitée 338
— —, phénomènes critiques 330
— —, systèmes ternaires 381
— —, — unitaires 196
Loi(s) voir aussi Règles
— d'action des masses 418, 427
— d'AMAGAT 139
— d'AVOGADRO 137
— de BOYLE-MARIOTTE 137
— de chaleur maximale voir Principe de travail maximal
— de conservation et de transformation de l'énergie 33
— de DALTON 138
— de distribution 385, 398
— des droites de jonction 349
— d'équilibre des phases voir Règle des phases
— des états correspondants 178
— de GAY-LUSSAC 137
— de HENRY 270, 298
— de HESS 43 voir aussi HESS, loi de
— de JOULE 136
— de KONOVALOV, deuxième 314
— —, première 309, 316
— du levier 218, 311, 349, 354
— de MAXWELL-BOLTZMANN 549
— de NERNST-CHILOV 385
— de probabilité 106
— des proportions définies 418
— de RAOULT voir RAOULT, loi de
— des sommes de chaleur constantes voir HESS, loi de
— thermique 450
— — appliquée aux réactions gazeuses et hétérogènes 457
— — — aux systèmes condensés 453
— — comme troisième loi de la thermodynamique 455
— de VAN'T HOFF 273
— de VREVSKI 316

Macroétat du système 102, 465
Matière fondue eutectique 284
MAXWELL-BOLTZMANN, loi de distribution de 549

Mélanges voir aussi Systèmes
— azéotropes 313
— —, conditions de formation 313, 316
— —, — de séparation 323
— —, influence de la pression 317
— —, — de la température 318
— —, — du troisième constituant 323
— eutectiques 283
— eutoniques 357
— gazeux 138
— —, paramètres critiques 182
— — parfaits 138, 264
— de gaz réels 148
— — —, coefficient de compressibilité 151, 168
— — —, démixtion 342
MENDÉLÉEV-CLAPEYRON, équation d'état 137, 139, 152, 156, 200, 236, 273
Méthode(s) des coefficients d'écart 171
— des cycles 17
— des fonctions 17
— des intersections 250
— des moindres carrés 68
— de redressement 208
— de représentation de la composition 348, 349
— des valeurs moyennes (choix des coefficients des équations) 68
Microétat du système 102, 465
Module d'élasticité d'un corps 30
Moment d'inertie 557, 559
Moteur à mouvement perpétuel (perpetuum mobile) de première espèce 34
— — — de seconde espèce 90
— — — de troisième espèce 467

NERNST, calculs des réactions gazeuses et hétérogènes 457
—, équation pour le calcul de la pression de la vapeur 460, 465
—, loi thermique (théorème) de 451
NERNST-CHILOV, loi de distribution de 385
Nombre(s) voir aussi Constantes, Coefficients
— d'AVOGADRO 32, 105, 142
— de constituants 129, 133
— de degrés de liberté 131, 215, 314
— de FARADAY 31, 101, 112
— d'onde 563
Nombre(s) quantique électronique 565
— — de rotation 556
— — de spin 566
— — de vibration 562
— de symétrie 557

Opalescence critique 217

Paires réciproques 351, 394
Paramètres critiques 219
— d'état, équations 27
— — thermodynamiques 16
—, passage des uns aux autres (exemple) 28
— pseudocritiques 179
— réduits 178
Phase 16, 130
Phénomènes critiques dans les mélanges binaires 330
Pile à combustible 424
Plan isohydrique 393
PLANCK, constante de 31, 60
—, fonction de 117
—, postulat de 465, 470
Poids statistique 550
— — des niveaux électroniques 564
— — — rotationnels 557
— — — de vibration 562
Point critique 213, 331, 341
— — de dissolution 341, 377, 379
— — du mélange 332
— eutectique 278, 289
— eutonique 357
— figuratif 20
— d'inversion de l'effet JOULE-THOMSON 163
— péritectique 289
— de rosée 346
— triple 198
Polythermes de solubilité 352
— — de deux corps 282, 291
— — de trois corps 352, 356, 379
Postulat de CLAUSIUS 84, 86
— de GIBBS 126
— de KAPOUSTINSKI 466
— de PLANCK 465, 470
Potentiel(s) chimique 32, 123, 131, 196, 265
— d'électrode standards 522, 523
— de freinage 561
— isentropiques 111
— isobare voir Energie de GIBBS
— isobare-isentropique 110

Potentiel(s) isobare-isothermique 113
— isochore 111, 172
— isochore-isentropique 110 voir aussi Energie interne
— isochore-isothermique 111
— thermodynamiques 110
Pouvoir calorifique 49
Premier principe de la thermodynamique 13, 33
— — —, cycles fermés 33, 34
— — —, — ouverts 34
— — —, formulations 34, 41
Pression(s) 32, 528
—, additivité 138, 139, 308
— critique 145, 179, 214, 331, 337, 624
—, dépendance $P - V - T$ 179
—, influence sur la capacité calorifique 100
—, — — — des gaz 167, 169, 186, 188
—, — — — des liquides 194
—, — sur le coefficient d'activité 152, 155
—, — sur la composition de l'azéotrope 317
—, — sur le degré d'évolution 529
—, — sur l'effet thermique 177
—, — sur l'enthalpie des gaz 171, 172, 182, 184, 185
—, — — des liquides 190
—, — sur l'entropie des gaz 172, 186
—, — — des liquides 193
—, — sur la solubilité 271, 296
— interne 136, 163
— du mélange gazeux 138, 148
— osmotique 272
— partielle(s), additivité 138, 209
— — en fonction de la composition du mélange 312
— — — — de la solution 265, 308, 322
— — du gaz dissous 271
— pseudocritique 179
— réduite 178
— de la vapeur saturante voir Pression de la vapeur de la solution, Pression de la vapeur du corps pur
— — du corps pur, équations de calcul 198, 200, 201, 203, 204, 211, 460
— — — —, influence de la courbure de la surface 238
— — — —, — de la nature du gaz inerte 237
— — — —, — de la pression générale 235
Pression(s) de la vapeur du corps pur, infuence de la température 201, 205, 211
— — de la solution idéale 265, 308
— — — des liquides à solubilité limitée 338
— — — non idéale 318
Principe(s) de BERTHELOT voir Principe de travail maximal
— de déplacement de l'équilibre 134, 265, 423, 430, 505
— de l'équilibre mobile de VAN'T HOFF 525
— de l'inaccessibilité du zéro absolu 467
— de LE CHATELIER voir Principe de déplacement de l'équilibre
— de travail maximal 420, 451
Probabilité mathématique 102, 142
— thermodynamique 102, 142, 465
Processus d'électrode 521
Propriétés 16
— extensives 16, 31, 244
— intensives 16
— molaires partielles 245
— des phases condensées au voisinage du zéro absolu 467
— thermodynamiques 16, 111

RAOULT, écarts négatifs par rapport à la loi de 312, 313
—, — positifs par rapport à la loi de 310, 312, 313
—, loi de 262, 265, 270, 271
—, — pour les mélanges gazeux 263
Réactions (Processus) voir aussi Transformations
— adiabatiques 525
— $C + CO_2 = 2CO$ 519
— $CH_4 = C + 2H_2$ 433
— $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ 438, 498
— $CO + 2H_2 = CH_3OH$ 443, 447, 526
— $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 433, 462
— $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ 448
— $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ 573
— $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$ 439, 462
— $N_2 + 3/2\ H_2 = 2NH_3$ 531
— de conversion du méthane 538
—, degré d'évolution (de transformation) 524, 546
—, — maximal de transformation 532, 546
— de dissociation des carbonates 463
— électrochimiques 521

Réactions gazeuses 457, 514
— hétérogènes 457, 518
— homogènes 457
—, impossibilité de réaliser 509
— d'isomérisation du pentane 573
— isothermiques 525
— d'un même type, calcul de l'équilibre 502
— dans la pile galvanique 421
—, possibilité de réaliser 504, 509
— qui se déroulent en même temps 535
—, rendement maximal 532
—, sens 504
— dans les solutions 516
— dans les systèmes condensés 449
—, vitesse 546
Rectification 322
Règle(s) voir aussi Lois
— d'ALEXÈEV 341
— du centre de gravité 218, 349, 379
— du diamètre rectiligne 217, 218
— de DULONG et PETIT 69
— de la force ionique 412
— de fugacité 263
— de KHOMOUTOV 424
— de KOBOSEV 499
— de KONOVALOV 340
— des phases 131, 196, 235, 274
— — dans le cas de variation de composition identique des phases 133
— — — — du nombre de paramètres 132, 235
— — pour les systèmes binaires 132
— — — quaternaires 389
— — — ternaires 382, 383
— — — unitaires 196
— des segments 218
— de STRAUS-PAVLEVSKI 337
— de TARASSENKOV 377
— de THOMSON 422
— du triangle 348
— de TROUTON 229
Rendement d'équilibre 528
— de la machine de CARNOT 86
Répartition de phase 103
Réversibilité chimique 505
— thermodynamique 22, 505
ROSEN, méthode de calcul des propriétés du gaz 171
Rotation interne 560

SCHRÖDER, équation de 276
Sels doubles 365, 370, 390
Solubilité congruente 289, 371
— du constituant du mélange gazeux 304
— du corps dans les gaz comprimés 237, 306
— des corps solides en fonction du degré de dispersion 307
— — — — de la nature du solvant 264
— — — — de la pression 271, 296
— — — — de la température 277
— en fonction de la pression 271, 295, 296
— des gaz 297, 342
— des liquides 338, 375
— non congruente 291, 338
—, polytherme 379
— du sel double 370
Solution(s) 241
— conjuguées 340
— des électrolytes 408
— gazeuses voir Mélanges gazeux
— idéales 261, 276, 294, 320, 517
— —, additivité des propriétés 262
— —, critère de l'idéalité 261
— — gazeuses 263
— —, pression osmotique 272
— —, — de la vapeur 265, 309
— —, réaction chimique 429, 516
— —, répartition du corps entre deux phases 384
— —, volume du constituant 262
— infiniment diluées 267, 280, 295, 304
— justes (régulières) 267
— non idéale — mélange de gaz parfaits 312
—, notions et définitions fondamentales 241
—, pression partielle des constituants 265
—, relation entre la pression et la concentration 295
—, — entre la température et la concentration 274
— des sels hétéroioniques (paires réciproques) 394
—, séparation des constituants 321
—, vaporisation isothermique 286, 287, 356, 367, 463
Somme des états 550
— — électronique 564
— — de rotation 560
— — — interne 560
— — de vibration 562
Source chaude 85
— froide 85

Spin du noyau 472, 566
Sublimation 201
Surface caractéristique 20
— du liquidus 352
— thermodynamique 20, 120
Systèmes binaires 224
—, classification 15, 16
— condensés 419, 449
— congruents 289
— divariants 131
—, état d'équilibre 16
— hétérogènes 16, 19, 196
— — binaires 274
— — quaternaires 350, 386
— — ternaires 348
— — unitaires 196
— homogènes 16, 19, 136
— invariants 131
— isolés 16, 25, 95
—, macroétat 102, 465
—, microétat 102, 465
— monovariants 131
— non congruents 291
— non isomorphes 281, 287, 289
— quaternaires 350, 386
— ternaires 348
— thermodynamiques 16
— unitaires 136, 196
—, variance 131, 132

TARASSOV, équation pour le calcul de la capacité calorifique 63
—, fonctions de 64, 618
Température 18
— absolue 32, 89, 93
— de la capacité calorifique d'équilibre de la vapeur 223
— caractéristique 32, 61, 64, 562, 621
— de combustion théorique 82
— de cristallisation 281
— critique 145, 214, 228, 230, 337, 624
— de dissociation 457
— d'ébullition de la solution 294
— — —, normale 229
—, échelle empirique 18
—, — thermodynamique 88
— de fusion du cryohydrate (eutectique) 284
—, influence sur la composition du mélange azéotrope 323
—, — sur le degré d'évolution de la réaction 524
—, — sur l'effet thermique de la réaction 47, 48, 71
Température, influence sur la f.é.m. 421
—, — sur la pression de vapeur saturante 201, 205
—, — sur la solubilité 274
— d'inversion 223
— — de l'effet JOULE-THOMSON 162 à 166
— pseudocritique 179
— réduite 32, 178
— de solidification 355, 410
— standard 48
Théorème(s) de CARNOT 87, 88, 92, 93
— de CARNOT-CLAUSIUS 86, 93
— de la différentielle totale 27
— de NERNST voir Loi thermique
— de probabilité d'un événement compliqué 105
Théorie de la « mort thermique » de l'Univers 108
Thermodynamique 13, 449
— chimique 14, 17
— classique (phénoménologique) 13
—, objectif et méthode 13
— physique 14
— statistique 13, 548
— technique 14, 17
THOMSON (KELVIN), équation de 238
—, règle de 422
Transformation(s) voir aussi Réactions
— adiabatique 21, 39, 85, 87, 90, 98, 140, 505
— déséquilibrée 22
— d'équilibre 21, 504, 512, 525
— fermées 17
— irréversible 22
— isentropique 98
— isobare 39, 40
— isobare-isothermique 114
— isochore 39, 111
— isochore-isothermique 111
— isoénergétique 136
— isothermique 112
— de phase 239
— —, chaleur 224
— pseudoéquilibrée 23
— réversible 22
— — isothermique 112
—, sens 84, 504
— thermodynamique 21
Travail 20, 34
— du cycle ouvert 34
— de détente 21
— maximal 21, 111, 112
— — utile 31, 110

Travail minimal 24
—, transformation en chaleur 86
— de la transformation cyclique 85
— — irréversible 24, 113, 114
— — isentropique 110
— — isothermique 112
— — réversible 24, 110, 111, 114
— utile 38, 115
Triangle de la composition 348
Troisième loi de la thermodynamique voir Loi thermique
TROUTON, loi de 229

Unité de mesure de l'entropie 100

VAN DER WAALS, équation d'état 145
VAN'T HOFF, équation de 429
—, loi de 273
—, principe de l'équilibre mobile 525
Vapeur humide 218, 311
— —, degré de siccité 218
— saturante voir Pression de la vapeur
Vapeur surchauffée 215, 336, 346
—, transformation continue en liquide 215
Vaporisation, chaleur de 225
— graduelle 321
— instantanée 321
— inverse (rétrograde) 331
— isothermique, systèmes binaires 286
— —, — quaternaires 386, 395
— —, — ternaires 356, 363, 365 372
Variance 131, 132
Volatilité voir Fugacité
Volume(s), additivité 139
—, calcul 176, 181
— critique 217
— « nul » 466
— partiel 138, 262
— — molaire 247, 299
— — — apparent 299, 303, 304
— réduit 32, 179
— « restant » 32, 170, 246
VREVSKI, lois de 316

Zéro absolu des températures 18, 25, 89, 467

À NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa présentation, ainsi que toute autre suggestion.

Notre adresse:
Editions MIR,
2, Pervi Rijski péréoulok,
Moscou, I-110,
GSP, U.R.S.S.

Imprimé en Union Soviétique